

N^o D'ORDRE
30

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie Industrielle)

PAR

Ernest MEZEY

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1^{re} THÈSE. - Contribution à l'étude du tannage à l'alun.

2^e THÈSE. - Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Juin 1925 devant la Commission d'examen.

MM. L. MEUNIER

F. COUTURIER

P. PIERRON

Président.

Examineurs.

LYON

Imprimerie BOSC Frères & RIOU

42, Quai Gailleton, 42

Téléphone 63-56

1925

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU TANNAGE A L'ALUN

N^o D'ORDRE
30

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Chimie Industrielle)

PAR

Ernest MEZEY

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1^{re} THÈSE. - Contribution à l'étude du tannage à l'alun.

2^e THÈSE. - Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Juin 1925 devant la Commission d'examen.



MM. L. MEUNIER

Président.

F. COUTURIER

P. PIERRON

} *Examineurs.*

LYON

Imprimerie BOSC Frères & RIOU

42, Quai Gailleton, 42

Téléphone 63-56

1925

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, * O., * I., ✕, Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÖHLER, * O., * I., ✕.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, * I. — R. DUBOIS, *, * I., ✕. — GÉRARD * O., * I.
RIGOLLOT, *, * I.

Professeurs titulaires

MM. GOUY, * O., * I., Membre de l'Institut, Professeur de *Physique*.
DEPÉRET, * O., * I., ✕, Membre de l'Institut, Professeur de *Géologie*.
KÖHLER, * O., * I., ✕, Professeur de *Zoologie*.
OFFRET, *, * I., ✕, Professeur de *Minéralogie théorique et appliquée*.
LE VASSEUR, *, * I., Professeur de *Calcul différentiel et intégral*.
DULAC, *, * I., Professeur de *Mathématiques pures*.
MASCART, *, * I., ✕, *Astronomie physique*.
GRIGNARD, * O., * I., ✕, Correspondant de l'Institut, Professeur de
Chimie organique.
SIRE, * A., *Mécanique rationnelle et appliquée*.
COUVREUR, *, * I., Professeur de *Physiologie générale et comparée*.
MEUNIER, * O., I., Professeur de *Chimie industrielle*.
COUTURIER, * I., ✕, Professeur de *Chimie agricole*.
BEAUVERIE, *, * I., Professeur de *Botanique*.

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. VAUTIER, * I., *Physique*.
VANÉY, *, * I., *Zoologie*.
THOVERT, *, * I., ✕, *Physique*.
LOCQUIN, *, * I., *Chimie générale*.

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. RAY, * I., *Botanique*.
JOB, *Chimie physique*.
PIERRON, * I., *Chimie appliquée*.
RICHE, * I., *Géologie*.
BONNET, * I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
ROMAN (F.), * I., *Géologie agricole*.
CHIFFLOT, * I., ✕, *Botanique*.
MAYET, *, * I., *Anthropologie*.
PELOSSE, * A., *Sériciculture*.
CLÉMENT, * I., ✕, *Physiologie*.
DONCIEUX, * I., P. C. N. S.
SEYEWETZ, * I., *Matières colorantes*.

Secrétaire

M. CLÈRE, * I.

A MA MÈRE.

Témoignage de toute mon affection
et de ma gratitude.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LOUIS MEUNIER,

Chevalier de la Légion d'honneur

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur-Adjoint à l'Ecole de Chimie Industrielle

Directeur de l'Ecole Française de Tannerie

Hommage de profond respect et de
bien vive reconnaissance.

A MONSIEUR PAUL CHAMBARD,

Docteur ès sciences

Ingénieur-Chimiste

Professeur à l'Ecole Française de Tannerie

Hommage de sincère reconnaissance
et de respectueuse sympathie.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU TANNAGE A L'ALUN

INTRODUCTION

Le premier procédé de tannage minéral connu fut le tannage à l'alun. L'alun se trouvant à l'état naturel, ses propriétés l'avaient fait utiliser, à une époque très reculée, comme agent de conservation des matières organiques facilement putrescibles. Comme la transformation des peaux brutes en cuir a été un des premiers besoins s'imposant à la civilisation humaine, à chaque époque de l'histoire un grand effort a dû être fait pour satisfaire ce besoin. C'est pour cette raison que *le tannage à l'alun* s'est développé dès qu'on a découvert les propriétés tannantes de cette substance.

L'histoire nous apprend que les Egyptiens et les Romains connaissaient déjà le procédé de tannage à l'alun ; ils utilisaient les deux substances essentiellement nécessaires : l'alun et le sel ordinaire.

Il est intéressant de remarquer que le procédé du tannage à l'alun, basé dès son origine sur des observations pratiques, n'a subi pendant des siècles que des changements tout à fait négligeables. Dans le *hon-*

groyage, comme dans la *mégisserie*, les vieux procédés ont pu conserver leur forme originale, quoique le développement industriel et le perfectionnement dans la fabrication aient subi de grosses variations.

L'importance industrielle de la mégisserie a été des plus grandes au cours du XIX^e siècle. Le centre de cette industrie était la France, qui, avec ses produits de première qualité, pourvoyait le monde entier en cuirs de luxe. La peau mégie ne servait pas seulement à la ganterie, mais aussi, jusqu'à la découverte du tannage au chrome, à la fabrication des chaussures de luxe.

Le tannage au chrome a réduit l'importance du tannage à l'alun. Il est intéressant de noter que l'exportation française, durant l'année 1913, ne s'élevait qu'à 54 millions de francs, tandis que, pendant l'année 1875, elle se montait à 58 millions, somme très importante pour cette époque (1).

L'importance industrielle de la mégisserie reste néanmoins considérable de nos jours, et c'est toujours la France, avec les anciens centres de Grenoble, d'Annonay, de Millau et Paris, qui reste à la tête de la fabrication mondiale, sinon par la quantité, du moins par la qualité de ses produits.

Malgré cette importance industrielle et l'importance scientifique que mérite *le tannage minéral en général*, on ne trouve dans la littérature que très peu de travaux concernant le tannage à l'alun.

Tout récemment, MM. les Professeurs Meunier et Chambard ont démontré, dans un travail sur le tannage au chrome (2), qu'il est possible de fixer expéri-

mentalement toutes les conditions pratiques du procédé, en employant des méthodes se rapprochant de la technique industrielle, et de tirer, des résultats obtenus, des conclusions aussi bien scientifiques que pratiques.

Il nous a semblé opportun d'étudier, à ce même point de vue, le tannage à l'alun.

L'explication théorique des phénomènes se produisant au cours du tannage minéral est extrêmement compliquée, et nos connaissances scientifiques actuelles ne permettent pas encore d'élaborer une théorie définitive à ce sujet.

Mais nous sommes d'avis que, pour obtenir une théorie satisfaisante, il faut d'abord posséder des connaissances approfondies et exactes de ces phénomènes. C'est sur l'observation des faits que doit se baser une *théorie*, si elle ne veut pas être une *hypothèse*.

Le lecteur ne trouvera pas dans ce travail une solution définitive de la théorie du tannage à l'alun, mais seulement des chiffres et des observations qui pourront servir de base à la solution théorique de la question.

J'adresse à mon Professeur, *Monsieur le Professeur Meunier*, et à mon chef de laboratoire, *Monsieur le Docteur Chambard*, mes plus vifs remerciements pour l'amabilité et la bienveillance avec lesquelles ils ont dirigé mon travail. Leurs conseils et leurs suggestions ont été pour moi le guide le plus précieux dans l'exécution de mes essais.

Au cours de mes essais, j'ai pu bénéficier de l'orga-

nisation du *Labòratoire de Recherches* que le *Syndicat des Cuirs et Peaux de France* a installé à l'Ecole Française de Tannerie, et je tiens à l'en remercier sincèrement ici.

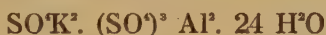
PREMIÈRE PARTIE

EXPOSÉ DES CONNAISSANCES ACQUISES SUR LE TANNAGE A L'ALUN

I. - Chimie des sels d'aluminium au point de vue de la chimie de tannerie.

L'alun ordinaire

L'alun ordinaire est un sulfate double d'aluminium et de potassium, de formule



On le trouve à l'état naturel, en efflorescences à la surface du sol, près de Naples, ou sous une forme basique dans un minerai, l'alunite ou pierre d'alun, en Italie, France, Hongrie, etc.

Ses propriétés physiques et chimiques sont trop connues, pour qu'il soit nécessaire de les mentionner. Nous voulons seulement noter que, grâce à la formation de cristaux très réguliers, l'alun peut être facilement obtenu à l'état pur, notamment exempt de fer.

L'alun naturel était, avant le développement de

l'industrie chimique, la seule matière première utilisée pour le tannage minéral.

Le sulfate d'aluminium

Le sulfate d'aluminium peut être obtenu par dissolution de l'alumine dans l'acide sulfurique. Sa formule correspond, d'après Werner (3), à :



Le sulfate d'aluminium, cristallisant seulement dans les solutions de forte concentration, sa fabrication présente quelques difficultés. Pour l'obtenir à l'état pur, on a élaboré de nombreuses méthodes industrielles.

Son usage est aujourd'hui très étendu, étant donné que le produit industriel est d'une pureté satisfaisante et qu'il remplace avantageusement l'alun ordinaire, moins soluble et plus cher, par suite de sa teneur en sulfate de potasse.

On connaît un grand nombre d'hydrates de sulfate d'aluminium (Abegg).

Autres sels d'aluminium

Le chlorure d'aluminium est trop acide pour qu'on puisse s'en servir en tannerie. On a prétendu qu'en employant le sulfate d'aluminium dans le tannage à l'alun, en présence de chlorure de sodium, il y avait formation de chlorure d'aluminium, et que ce sel possédait des propriétés tannantes spéciales (4). Cette théorie ne peut pas être maintenue.

Parmi les autres sels d'aluminium, nous mentionnerons : l'acétate d'aluminium, souvent employé comme mordant en teinture. Ce sel se prête facilement à la formation de composés basiques (5).

Le fluorure d'aluminium, de même que le chlorure de chrome déshydraté, est insoluble dans l'eau et dans des acides (Deville (6)).

Au point de vue tannerie, les autres sels d'aluminium ne présentent pas d'intérêt particulier.

La fabrication industrielle de l'alun et du sulfate d'aluminium

Les matières premières, pour la préparation de ces sels, sont les minerais suivants : le kaolin, la cryolithe, la bauxite. On prépare d'abord l'oxyhydrate d'aluminium, qui est transformé soit en sulfate d'aluminium, soit en alun.

La préparation de l'alumine, à partir de ces minéraux, peut être effectuée par *voie sèche* ou par *voie humide*, plus employée aujourd'hui.

L'ancienne méthode, proposée par Le Châtelier (7), consiste à désagréger le minerai en le calcinant au rouge avec du carbonate de soude. On reprend le mélange avec de l'eau qui dissout l'aluminate de soude, et on précipite l'alumine par le gaz carbonique.

Le procédé Baeyer (8) consiste à traiter la bauxite avec de la soude, puis à diluer le mélange avec de l'eau pour provoquer l'hydrolyse. En additionnant d'une petite quantité d'alumine cristallisée et en agi-

tant la liqueur, la presque totalité de l'alumine dissoute se précipite sous la forme de $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$, dans un état très pur.

Ditte a soigneusement étudié (7) le mode de décomposition des aluminates alcalins, soit par le gaz carbonique, soit par l'alumine hydratée cristallisée.

L'alumine, préparée d'après une de ces méthodes, va être dissoute dans l'acide sulfurique pour donner naissance au sulfate d'aluminium. Par addition de sulfate de potasse à la solution de sulfate d'aluminium, on obtient l'alun artificiel.

L'hydrolyse des sels d'aluminium

Le sulfate d'aluminium, dissous dans l'eau, subit une hydrolyse très accentuée. L'hydrolyse de ce sel, constitué par une base faible et un acide fort, est représentée par l'équation suivante :

Sulfate d'aluminium $\rightleftharpoons$ Acide sulfurique + Sulfate basique d'aluminium.

Cet équilibre est fonction de la concentration et de la température. Si l'on élimine l'acide sulfurique, en neutralisant avec un alcali, de nouvelles quantités d'acide vont être libérées, suivant la formule :

$SO_3H^2 + \text{Sulfate basique d'aluminium} + NaOH \rightarrow SO_3Na^2 + SO_3H^2 + \text{Sulfate d'aluminium plus basique}.$

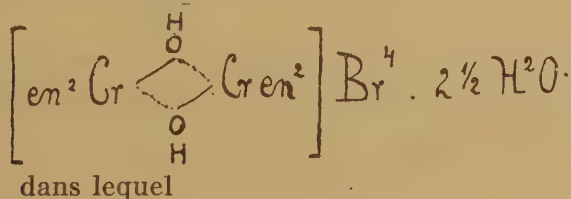
La solubilité des sulfates basiques étant limitée, il se produira une précipitation à un certain point de la neutralisation.

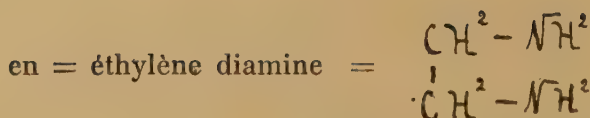
Suivant les travaux d'Arrhenius, Ley a spécialement étudié l'hydrolyse des solutions de sulfate d'aluminium (9) et a constaté que la théorie générale de l'hydrolyse, bien connue, peut être appliquée à ces solutions.

Il convient de remarquer que l'hydrolyse représente la condition essentielle pour qu'un sel métallique puisse tanner la substance dermique. Sans hydrolyse, il n'y a pas formation de sels basiques, et ce sont seulement les sels basiques qui possèdent des propriétés tannantes. Par addition d'un alcali à une solution de sulfate d'aluminium, on peut accentuer la formation de sels basiques, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Dans un travail non encore publié, E. Stiasny et l'auteur du présent mémoire ont démontré que, dans le cas des sels chromiques, les propriétés tannantes de ces sels sont étroitement liées à la présence des groupements H^+O dans le complexe du chrome, groupements pouvant se dissocier en H et OH dans une solution aqueuse. Des sels *basiques* spécialement préparés, contenant à la place de H^+O des molécules non ionisables en H et OH , comme la pyridine ou l'éthylènediamine, ne possèdent aucune propriété tannante.

Par exemple, le sel complexe *basique*, appelé « Diolbromure de chrome », de formule





n'est pas capable de transformer la peau en cuir, bien qu'il soit un sel *basique*.

Les sels d'aluminium ayant avec les sels chromiques une analogie marquée, nous pouvons admettre que *l'hydrolyse constitue la condition première pour qu'un sel d'aluminium puisse tanner*. Cette hydrolyse doit être telle, que l'ion hydrogène passant dans la solution extérieure provoque une réaction acide, tandis que l'ion hydroxyle restant lié au complexe, le rend basique. Les auteurs mentionnés ont également conclu que plus un sel d'un métal trivalent est basique, plus il incline à se polymériser, en formant des complexes d'un poids moléculaire très élevé et constituant, par suite, des agglomérats colloïdaux.

Ainsi, les conditions de tannage avec des sels des métaux trivalents sont fixées par :

- 1° l'hydrolyse de ces sels ;
- 2° la réaction acide provenant de cette hydrolyse ;
- 3° la formation des complexes basiques ;
- 4° la polymérisation de ces complexes, ou l'état *colloïdal*.

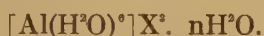
Les composés complexes des sels d'aluminium

Les sels chromiques possèdent une tendance très accentuée à la formation des composés complexes. Recoura, Werner, Pfeiffer, Bjerrum, etc., ont préparé

de nombreux sels complexes du chrome trivalent (3).

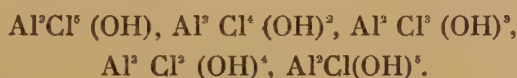
L'alumine entre aussi dans la formation de complexes semblables, quoique le nombre de ceux obtenus jusqu'à ce jour soit inférieur à celui des complexes du chrome.

D'après Werner (3), un sel normal d'aluminium répond à la formule :



X représentant un anion monovalent. Pour le chlorure d'aluminium, n est égal à 0, pour le sulfate hydraté, $n = 3$.

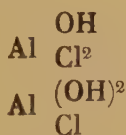
En dissolvant l'alumine hydratée dans une solution de chlorure ou de sulfate d'aluminium, on obtient une série de sels basiques, dont la composition est plus ou moins connue. Liechti et Suida (10) annoncent, par exemple, l'existence des chlorures basiques :



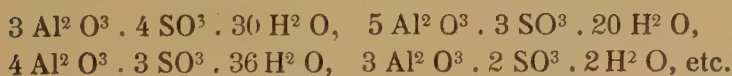
Tomasi (11) a obtenu, sous une forme cristallisée, le chlorure basique de formule



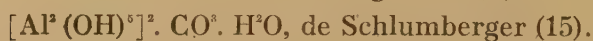
ou plus simplement :



Le sulfate basique cristallisé $\text{Al}^3\text{O}^3 \cdot 2 \text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ a été obtenu par Marguerite (12). On connaît les sulfates (13) :



En ajoutant du carbonate de soude à une solution de sulfate d'aluminium, on obtient une série de carbonates basiques, parmi lesquels nous mentionnons :



Un chlorosulfate défini a été découvert par Recoura (16). Il répond à la formule :

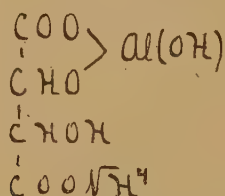


En outre, l'alumine est capable de donner naissance à des composés plus complexes, renfermant par exemple du chrome :



et le composé analogue contenant Br à la place de Cl (Bjerrum et Hausen (17)).

Il est connu que les tartrates préviennent la précipitation de l'oxyde d'aluminium, par suite de la formation d'un complexe auquel I. Hanus et O. Quadrat attribuent la formule suivante (18) :



Comme le chrome, l'aluminium donne aussi des composés complexes, renfermant la pyridine :



sel préparé par L. Pincussohn (19).

Certaines théories modernes du tannage minéral prétendent que l'oxyde du métal entre en combinaison avec les protéines de la peau et donne naissance à des complexes stables et non ionisables. (Fahrion (20), Gustavson (21), Chambard (2). En conséquence, l'attention des chimistes du cuir a été attirée sur ces complexes, en particulier sur ceux du chrome.

Il est possible que l'alumine forme aussi des sels complexes avec les protéines de la peau, mais nous ne possédons aucune preuve sérieuse de cette hypothèse. Le seul fait constaté par Loeb (22) et confirmé par S. E. Sheppard (23) est que l'alumine se combine avec la gélatine à un PH inférieur à 4,7. Avec Loeb, il faut donc admettre que les groupements acides de la protéine (COOH) entrent en combinaison avec l'oxyde d'aluminium.

Dans le chapitre relatif à la théorie du tannage à l'alun, nous reviendrons sur ce sujet.

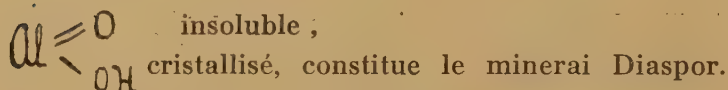
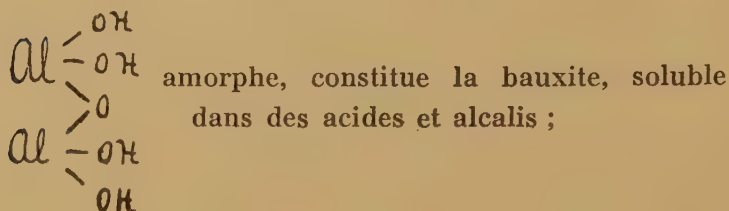
L'hydrate d'aluminium et ses propriétés colloïdales

On connaît un grand nombre d'hydrates d'aluminium, existant sous plusieurs modifications, qui se transforment les uns dans les autres, suivant le mode de préparation, sous l'influence du temps, de la température, etc.

Nous devons la plupart de nos connaissances sur la constitution et les conditions de transformation des oxydes d'aluminium à Van Bemmelen (24). A titre d'exemple, nous mentionnons quelques oxydes les mieux caractérisés :

$\text{Al}(\text{OH})^3$ cristallisé, constitue le minéral Hydrargy-
lith, insoluble ;

$\text{Al}(\text{OH})^3$ amorphe, précipité par des ions (OH) , so-
luble dans les acides et les alcalis ;



$\text{Al}(\text{OH})^3$ colloïdal, préparé par dialyse, soluble ;

$\text{Al}(\text{OH})^3$. Al_2O_3 ou oxyde d'alumine activé, peu so-
luble.

Les oxydes amorphes d'aluminium se transforment
par vieillissement en oxydes cristallisés (Van Bem-
melen, 25). Cette transformation est accompagnée
d'une perte en eau, d'une diminution des forces
d'absorption et de la solubilité.

Suivant Hantzsch (26), cette transformation n'est
pas due à la formation de modifications allotropi-
ques, mais à un changement d'ordre physique de la
surface de ces oxydes. Les sels basiques subissent
aussi une transformation analogue, et le vieillisse-
ment de l'oxyde d'aluminium dans la peau, fait bien
connu, est accompagné d'une insolubilisation de cette
substance.

L'hydrate d'aluminium, fraîchement précipité, a

des propriétés acides très faibles. D'après R. E. Stade (27), la constante de dissociation de $\text{Al}(\text{OH})^3$ fraîchement précipité est égale à celle de l'acide borique, c'est-à-dire $K = 10^{-10}$. La solubilité de $\text{Al}(\text{OH})^3$ dans les alcalis est fonction de plusieurs facteurs (Hantzsch et Rubenbauer (28)).

L'alumine colloïdale a été obtenue par Graham (29) en dialysant une solution de AlCl_3 . Ce sol était très instable et coagulait par les acides et les alcalis ou par simple action du temps. Un autre hydrosol d'alumine, de propriétés différentes, a été préparé par Walter Crum (30). A. Müller a obtenu un hydrosol réversible d'alumine (31). Pour cela, il précipitait $\text{Al}(\text{OH})^3$ par NH_3 , lavait et peptisait le précipité par des traces de HCl ou de FeCl_3 . Après dessiccation, ce colloïde était de nouveau dispersable dans l'eau, mais il était extrêmement instable vis-à-vis des électrolytes.

L'alumine colloïdale possède toujours une charge électrique positive (Zsigmondy (32)).

Au point de vue de la tannerie, la constitution des solutions colloïdales et leurs réactions sur les protéines de la peau présentent le plus haut intérêt. Malheureusement, nos connaissances sont très incomplètes sur ce sujet. Dans une étude des solutions colloïdales d'oxydes de chrome et de fer, et de leurs réactions sur la gélatine, R. Wintgen communique tout récemment des observations très intéressantes (33). Nous basant sur quelques analogies de ces deux corps avec l'alumine, nous indiquerons les grandes lignes des investigations de Wintgen.

Wintgen a préparé des hydrosols d'oxyde de chro-

me par l'ultrafiltration successive des solutions colloïdales de cette substance. Il a constaté que la proportion Cr : Cl ne subissait pas de changements notables par l'ultrafiltration même souvent répétée, pendant laquelle les impuretés ionogéniques ont été complètement éliminées, tandis que l'oxyde de chrome se précipitait sur le filtre. Cet oxyde de chrome, facilement dispersable dans l'eau, contenait toujours du Cl, dans une proportion constante vis-à-vis de Cr.

Si on laisse réagir un hydrosol de chrome ainsi préparé sur une solution de gélatine, on constate qu'il se produit une précipitation plus ou moins intégrale. Une certaine concentration de l'hydrosol donne cependant, avec une certaine quantité de gélatine, une précipitation intégrale de ces deux corps. Wintgen a également constaté qu'un équivalent gramme du sol précipite *toujours* la même quantité de gélatine. Ses résultats permettent de calculer le poids moléculaire de la gélatine, qu'il trouve égal à 30.000 environ. D'après lui, la gélatine pure et isoélectrique possède le même équivalent en poids, c'est-à-dire une molécule de gélatine ne porte qu'une valence libre. Si on augmente la charge électrique de la gélatine, en additionnant d'acides ou d'alcalis, l'équivalent en poids baisse considérablement, jusqu'à 800-900.

L'auteur mentionné a démontré que les sols d'oxydes de chrome s'agglomèrent en des particules d'autant plus grosses que la proportion Cr : Cl, dans l'hydrosol, augmente plus. Au-dessus d'une certaine valeur de Cr: Cl, l'hydrosol est constitué par des particules très lourdes qui ne pénètrent pas la peau, tandis

qu'un sol, plus riche en ions Cl, tanne parfaitement la gélatine et la substance dermique.

Dans notre travail sur le tannage à l'alun, nous ne pouvons pas nous servir des résultats très intéressants de Wintgen, étant donné qu'ils ne sont valables que pour les solutions colloïdales des oxydes du chrome et du fer. Nous voulons cependant noter que des recherches faites dans cette voie promettent d'étendre nos connaissances sur les propriétés des solutions colloïdales des oxydes, et que *les questions principales du tannage minéral sont en même temps des questions de plus haut intérêt pour la chimie colloïdale.*

II. - La peau en tripe

La peau des animaux, avant d'être soumise au tannage, subit un traitement plus ou moins brutal, ayant pour but l'élimination de tous les constituants inutiles ou gênants. Sous l'influence d'alcalis relativement forts (CaO , Na^2S), l'épiderme, les poils, la graisse naturelle de la peau, etc., sont éliminés, sans que la substance dermique ou *chorion* soit endommagée. La chair adhérente et les impuretés vont être également enlevées par des procédés mécaniques, tels que l'écharnage et le rinçage.

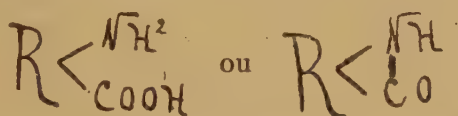
La peau ainsi obtenue renferme des quantités notables d'alcalis et de sels, et présente un aspect fortement gonflé. Avant tannage, on neutralise la plus grande partie de l'alcali contenu dans la peau, en réduisant en même temps le gonflement. C'est le procédé de déchaulage, effectué soit à l'aide des acides (minéraux ou organiques), ou des sels acides, tels que SO^3HNa , soit à l'aide des sels d'ammoniaque. Après neutralisation et élimination des sels solubles, formés pendant le déchaulage, on obtient un *collagène* presque neutre, renferméant à peu près 0,5 % de cendres, calculées sur poids sec.

Nous avons fait remarquer, au début de notre étude,

que nos essais seraient effectués dans des conditions s'approchant de la pratique. En conséquence, nous avons employé, au cours de nos essais de tannage, de la peau de veau spécialement purifiée, constituant une matière homogène et de composition constante, se prêtant bien à des essais quantitatifs.

Le collagène pur et isoélectrique

On peut, d'après les travaux de Fischer et de ses collaborateurs, représenter les protéines, et le collagène en particulier, par les schéma suivants :



Par suite de la nature amphotère des protéines qui constituent les fibres dermiques, le collagène peut se combiner aussi bien avec les acides (en formant des sels de collagène) qu'avec les bases (en donnant naissance à des collagénates alcalins).

Les sels de collagène, de même que les collagénates alcalins, sont des corps fortement ionisés. La pression osmotique de ces ions provoque le gonflement de la peau. Ce gonflement est donc une fonction de la concentration des ions combinés avec la protéine d'une part, et, d'autre part, de la concentration des ions de la solution externe, dans laquelle se trouve la peau. Procter et Wilson ont constaté (34) que, dans le cas de la gélatine, le degré de gonflement produit par l'acide chlorhydrique coïncide exactement avec les

valeurs calculées au moyen de l'équation de Donnan, équation représentant l'équilibre des ions en présence d'une membrane (dans ce cas la gélatine), à travers laquelle seulement une partie des ions présents sont diffusibles.

D'autre part, Loeb a démontré (35) que les protéines se combinent dans des proportions définies avec des acides ou avec des alcalis, selon le PH du milieu dans lequel se trouve la protéine.

Ces conditions nous obligent à considérer la substance dermique comme un composé chimique, dans lequel l'existence de certains groupements fonctionnels est bien déterminée.

Les théories actuelles du tannage végétal et du tannage minéral se basent, en conséquence, plutôt sur ces *propriétés chimiques* des protéines.

D'ailleurs, l'influence de certains ions, constituant la *série d'Hofmeister*, ne peut pas s'expliquer au moyen de la théorie chimique de Loeb. Tout récemment, Stiasny et Das Gupta ont démontré (36) que l'influence spécifique de certains ions, comme l'ion SCN ou I reste inexplicable et n'est pas seulement une fonction du PH du milieu, comme le prétendait Loeb.

De nombreux auteurs ont également constaté que la neutralité des protéines de la gélatine (lorsque l'action des groupements basiques (NH^2) neutralise intégralement l'action des groupements acides (COOH) de la protéine, correspond à un $\text{PH} = 4,8$. A ce *point isoélectrique*, beaucoup de propriétés des protéines, comme la viscosité, le gonflement, etc. atteignent une

valeur minimum. C'est aussi au point isoélectrique que la tendance de la protéine à se combiner avec d'autres corps est la moins accusée.

D'après Gerngross (37), le point isoélectrique de la gélatine absolument pure se trouve au $P_H = 5,5$. Tout récemment L. Meunier et P. Chambard ont constaté que la neutralité électrique de la peau spécialement purifiée est également au $P_H = 5,5 - 5,6$.

Pour obtenir un *collagène pur et isoélectrique*, nous nous sommes servis de la méthode récemment élaborée par Meunier et Chambard (38).

D'après cette méthode, la peau aussi parfaitement déchaulée que possible par le sel ammoniac, est traitée successivement avec de l'eau distillée, saturée d'acide carbonique. Le gaz carbonique dissout la chaux restant en donnant $(CO^3H)^2Ca$. En renouvelant ce traitement plusieurs fois, on arrive à éliminer complètement la chaux et on obtient un collagène pratiquement exempt de cendres (sauf de petites quantités d'oxyde de fer).

La peau ainsi déminéralisée peut être conservée pendant un temps très long dans l'eau distillée, saturée d'acide carbonique, sans la moindre putréfaction. La peau saturée d'acide carbonique est à un P_H inférieur à 4. En chassant CO^2 par le vide prolongé, on revient à $P_H = 5,5$.

Pour nos essais de tannage, nous avons employé de la peau ainsi préparée et nous avons constaté que cette matière se prête bien à des essais strictement quantitatifs.

III. - La pratique du tannage à l'alun

Nous ne traiterons dans ce chapitre que les méthodes les plus souvent employées dans le tannage à l'alun. Dans la pratique industrielle on se sert de nombreuses méthodes et de nombreuses variantes, suivant le produit final qu'on désire obtenir.

La plus importante de ces méthodes de fabrication est la *mégisserie*, donnant la matière première pour la *ganterie*.

Le tannage des gros cuirs à l'alun, moins important aujourd'hui, appartient au domaine du *honnage*.

Parmi les nombreuses méthodes de tannage mixte, nous mentionnerons celui de tannage à *l'alun et au chrome*, et le tannage à l'alun *en combinaison avec un tannage végétal*.

La mégisserie.

Pour la fabrication des cuirs mégis on emploie les petites peaux : chèvres, chevrettes, moutons et agneaux. Les peaux subissent les opérations habituelles du travail de rivière, sont mises en confit, et sont ensuite habillées par un mélange d'alun (ou sulfate

d'aluminium), de sel, de farine et de jaune d'œuf. Pour l'habillage de 100 kg. de peau en tripe on emploie, par exemple :

10 kgr. alun ou 5,5-7 kg. sulfate d'aluminium.

2 kg. sel marin.

20 kg. farine de froment.

8 kg. jaune d'œuf.

Les peaux, mises en présence d'un tel mélange dans un foulon, absorbent en peu de temps la presque totalité du bain et vont immédiatement à la sèche. Le tannage proprement dit est terminé, et les opérations suivantes constituent seulement le finissage du cuir.

Il faut cependant remarquer que les peaux tannées et séchées restent pendant de longues semaines en repos, avant d'être reprises pour les travaux de finissage. La fixation *irréversible* du sel d'aluminium par la peau est une réaction extrêmement lente et nécessite, par conséquent, un temps suffisamment long, pour que la peau retrempée ne perde pas facilement son tannage.

Le cuir mégis possède des propriétés tout à fait spéciales, qui le rendent propre à la fabrication des gants : une couleur blanche naturelle, un toucher extrêmement doux et fin, une élasticité remarquable et une résistance satisfaisante à la rupture.

Le seul inconvénient du cuir mégis, comme de tout cuir tanné à l'alun, c'est qu'il est sensible à l'action de l'eau. Un cuir mégis mouillé à l'eau perd une partie de son tannage, l'acide sulfurique mis en liberté provoque un gonflement, et la peau sèche avec une appa-

rence cornée rappelant celle de la peau non tannée et séchée.

Le hongroyage

Avant la découverte du tannage au chrome, le tannage à l'alun était d'un emploi plus courant dans la fabrication rapide des cuirs destinés à la bourrellerie, le harnachement, etc...

D'après cette méthode, les cuirs convenablement préparés sont tannés avec une solution de sulfate d'aluminium (ou d'alun) et de sel, et sont ensuite mis en suif, pour les rendre imperméables. Le tannage des cuirs lourds est accompagné de nombreux traitements mécaniques.

Tannage à l'alun, en combinaison avec le tannage au chrome

Malgré leur faible résistance à l'eau, les cuirs tannés à l'alun sont indispensables pour la ganterie à cause de leur parfaite élasticité. Pour remédier à ce manque de résistance, on retanne les cuirs mégis au chrome. Le produit ainsi obtenu s'appelle « Nappa ».

L'alun est aussi souvent employé dans le tannage au chrome, soit comme *agent de picklage*, ce qui revient à un *prétannage à l'alun*, soit dans le bain de tannage.

Les praticiens prétendent que l'alun produit une fleur plus douce. Cependant, les constatations analytiques ont démontré (39) que dans un cuir au chrome,

picklé à l'alun et au sel, on ne trouve que des traces d'alumine, la plus grande partie ayant été éliminée pendant les opérations de tannage, de neutralisation, de rinçage, etc.

Tannage mixte : alun - tannin végétal

Les sels d'aluminium précipitant le tanin, un tannage mixte à un bain n'est donc pas possible. Les cuirs tannés à l'alun sont souvent *retannés* aux tanins végétaux. C'est ainsi qu'on fabrique les cuirs dits « Dongola », et les cuirs « Danois » pour la ganterie. On rencontre dans la pratique des cuirs ainsi fabriqués de très belle qualité.

IV. La théorie du tannage à l'alun

Nous ne possédons pas, jusqu'à ce jour, une théorie absolument complète du tannage minéral. Malgré le grand nombre de travaux exécutés, surtout dans le domaine du tannage au chrome, on ne peut accepter comme définitive une des nombreuses théories proposées.

Les observations expérimentales sur le tannage à l'alun étant beaucoup moins nombreuses, la théorie actuelle de ce genre de tannage est encore plus éloignée d'une solution définitive. Les points de vue exprimés par de nombreux chimistes sont les suivants :

Berzelius (40) prétend que la peau fixe un sel basi-

que d'aluminium. Knapp (41) déclare que les observations de Berzelius sont inexactes et démontre, en se basant sur les chiffres de ses essais, que la substance dermique n'absorbe que des sels normaux d'aluminium. Les essais de tannage faits avec des solutions d'alun, de sulfate, acétate et chlorure d'aluminium confirment cette observation. Selon Knapp (*l. c.*) le tannage à l'alun ne peut pas être considéré comme une réaction chimique, mais seulement comme une simple adsorption reversible du sel d'aluminium par la peau. Il reconnaît le rôle important du chlorure de sodium, dont la présence est indispensable, si l'on désire obtenir un cuir souple et d'un aspect tanné. A cette époque, on pensait que le NaCl transformait le sulfate d'aluminium en chlorure d'aluminium, et que ce dernier était l'agent du tannage. Knapp démontre qu'une solution de AlCl^3 seul ne donne pas un tannage satisfaisant et il reconnaît le rôle véritable du NaCl, en disant que ce corps favorise « l'endosmose », c'est-à-dire réprime le gonflement.

Reimer (46) est de l'avis de Knapp et il souligne les propriétés astringentes de l'alun, comme qualité essentielle pour provoquer le tannage.

Eitner (47) prétend que par l'élimination de l'agent de tannage d'une peau mégie, on obtient le sel



Philip (48) constate que dans un bain résiduaire de tannage le rapport $\text{Al}^2 \text{O}^3 : \text{SO}^3$ est égal à 7,12 : 100, puis 5 : 100.

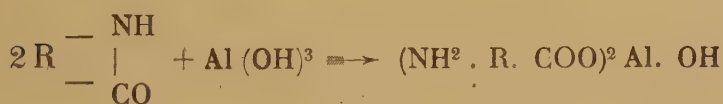
Procter (49) observe que ces affirmations sont sans valeur, étant donné que la constitution du sel absorbé

par la peau dépend de la composition du bain de tannage, de la concentration, de la présence de sels neutres, etc. Il constate également (*l. c.*) que le phénomène du *picklage* est d'une importance considérable dans le tannage à l'alun et que la réversibilité de ce tannage est due à la libération de l'acide en présence de l'eau.

Havrez a étudié l'action de l'alun sur la laine et a constaté que celle-ci, mise en présence d'une solution diluée d'alun, absorbe un sel basique, tandis qu'en présence d'une solution concentrée, la laine absorbe un sel fortement acide. Stiasny (42) constate le même phénomène sur la poudre de peau.

Lumière et Seyewetz, d'une part (43), Lüppo-Cramer (44) d'autre part étudient l'action des sels d'aluminium sur la gélatine. Ils constatent que la gélatine retient irréversiblement une certaine quantité de $Al^+ O^+$, dont la valeur maxima est égale à 3,6 %.

Une théorie chimique de Wilson (45) se base sur l'observation de Lumière et Seyewetz. Il prétend que l'oxyde d'aluminium, étant une base très faible (par suite de son caractère amphotère) se combine seulement par deux valences avec la protéine de la peau, suivant la formule



tandis que la troisième valence de Al^{+++} est liée à un groupement OH. Avec le vieillissement, cette troisième valence se combinerait aussi, selon Wilson,

avec la protéine, en donnant naissance à un composé plus stable. Si on admet comme équivalent en poids de la gélatine 768, valeur trouvée par Wilson, la quantité de Al^3O^3 combinée avec la gélatine serait égale à 3,32 %, valeur voisine de celle trouvée par Lumière.

Nous avons déjà noté que Loeb (22) croit à une combinaison *chimique* entre l'ion Al^{+++} et la gélatine, d'un PH inférieur à 4,7.

Fahrion (50) considère le tannage à l'alun comme une réaction chimique, provoquée par la formation de composés complexes entre l'alumine et les protéines de la peau.

Nihoul (51) donne un exposé général sur les propriétés des sels d'aluminium (hydrolyse, propriétés colloïdales) et énumère les théories *possibles* pouvant être appliquées au tannage à l'alun, sans donner la préférence à une de ces théories.

C'est l'état actuel des connaissances, concernant la théorie du tannage à l'alun. Nous essayerons plus tard, dans nos conclusions théoriques, de donner un sommaire des points de vue qui nous semblent être exacts et confirmés par nos essais.

DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. - Etude des solutions de sulfate d'aluminium

Indice de floculation - Basicité

L'indice de floculation sert à mesurer la *stabilité* d'une solution colloïdale. Pour déterminer la valeur de cet indice, on ajoute goutte à goutte à la solution, une liqueur contenant des ions de charge électrique opposée à celle des ions se trouvant dans la solution colloïdale. Au bout d'une certaine addition, la liqueur étudiée se trouble, il se produit une floculation des colloïdes contenus dans la solution. Le nombre de cm³ de la liqueur ajoutée est l'indice de floculation, valable seulement pour les conditions dans lesquelles l'essai a été effectué.

Pendant le tannage, il se produit une floculation

du colloïde sur la fibre dermique. Moins la solution colloïdale est stable, le plus facilement elle sera précipitée par la peau. L'indice de floculation est donc une mesure de l'*astringence* de la solution tannique en question.

Dans le cas des liqueurs de chrome, Burton, Wood et Glover ont déterminé l'indice de floculation en employant une solution N/10 de soude (52).

Pour les solutions de sulfate d'aluminium, il n'est pas possible de mesurer l'indice de floculation avec une liqueur de soude, parce que le précipité obtenu $[Al(OH)_3]$ est fortement peptisé par la soude caustique, et la détermination du début de précipitation devient alors très difficile. C'est pourquoi nous avons employé pour ces mesures une liqueur N/10 de carbonate de soude, avec laquelle la mesure, quoique encore difficile à effectuer, est plus exacte.

Il est à remarquer, comme l'a montré Meunier (53) que l'indice de floculation d'une solution de sulfate chromique, mesuré par la soude d'une part, et par le carbonate de soude d'autre part, n'est pas le même. Si on neutralise une solution de sulfate chromique par du carbonate de soude, le gaz carbonique libéré se dissout dans la liqueur et modifie l'indice de floculation.

Nous appelons *liqueur basique* de tannage une liqueur, dans laquelle la quantité d'acide combinée à Al^+O^- est plus petite que dans le sel normal.

La *basicité* est exprimée par la méthode de Schorlemmer, qui consiste à chiffrer la quantité d'oxyde d'aluminium, existant en plus de celle correspondant

au sel normal, dans une liqueur contenant 100 parties de Al^3O^3 total.

Un sulfate basique d'aluminium, de basicité 33 %, par exemple, est représenté par la formule suivante:



indiquant qu'un tiers de l'alumine totale est lié à des groupements basiques (OH).

Un sel basique de formule

$\text{Al}^3\text{(OH)}^3\text{(SO}^4)^2$ correspond à une basicité de 56 %

$\text{Al}^3\text{(OH)}^4\text{SO}^4$ — — — — — 66,6 %

Pour préparer le sel Al (OH) SO^4 , on ajoute à une solution de sulfate d'aluminium une quantité de carbonate de soude, calculée d'après la formule :



Nous avons constaté que la basicité maxima qu'on peut obtenir, sans avoir une précipitation dans le bain, avec des solutions de concentration moyenne, est d'environ 40. Il faut noter que dans le cas de sulfate chromique on arrive à une basicité supérieure (à peu près 50).

Influence de la dilution sur l'indice de floculation

Nous avons employé une solution contenant 155 gr. $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^3$ par litre. 5 cm³ de cette liqueur ont été dilués avec des quantités croissantes d'eau distillée et titrés

par une solution de $N/10\text{-CO}'Na^2$, jusqu'à trouble permanent de la liqueur.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau I.

TABLEAU I

Composition de la liqueur		Indice de floculation
Solution de sulfate d'aluminium + H^2O		$cm^3 N/10 - CO^3 Na^2$
5 cm^3	+ 0 cm^3	60,0
5 »	+ 5 »	60,0
5 »	+ 10 »	56,5
5 »	+ 20 »	54,5
5 »	+ 40 »	54,2

On voit d'après ces chiffres que l'indice de floculation *diminue* avec la dilution. La dilution provoque une hydrolyse, comme nous l'avons expliqué dans un chapitre précédent, et l'hydrolyse est accompagnée de la formation d'un sel basique, qui précipite, par conséquent, plus facilement que le sel normal.

D'ailleurs, l'influence de la dilution est peu sensible et n'a pas pratiquement un effet notable sur la basicité du bain employé.

Influence de la température sur l'indice de floculation

On sait que l'hydrolyse d'une solution de sulfate d'aluminium va en croissant avec la température. Il en résulte que l'indice de floculation doit diminuer à mesure que la température augmente.

Nous avons simplement constaté qu'une solution

basique de sulfate d'aluminium parfaitement claire, de basicité 37 %, portée à l'ébullition, s'est troublée immédiatement et que Al(OH)^3 a précipité en abondance dans la liqueur.

Dans la pratique industrielle on ne tanne jamais à haute température, étant donné que le cuir à l'alun ne résiste pas bien à l'action de l'eau chaude.

Influence des sels neutres sur l'indice de floculation

Dans le cas des liqueurs de chrome, les sels neutres comme NaCl et SO^2Na^2 augmentent l'indice de floculation, c'est-à-dire stabilisent la solution colloïdale (Wilson et Kern, 54).

Il était intéressant de voir si dans des solutions de sulfate d'aluminium les mêmes phénomènes pouvaient être constatés.

Nous avons étudié l'influence de NaCl et de SO^2Na^2 sur l'indice de floculation d'une solution de sulfate d'aluminium.

A 5 cm³ d'une solution de sulfate d'aluminium, contenant 0,155 gr 1. $(\text{SO}^4)_3\text{Al}^2$, nous avons ajouté des quantités croissantes de NaCl ou de SO^2Na^2 , en diluant chaque fois à 15 cm³ avec de l'eau. Les solutions ainsi préparées ont été titrées avec N/5 — CO^2Na^2 , jusqu'à l'obtention d'un précipité permanent.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux II et III.

TABLEAU II
Composition de la liqueur

gr $(\text{SO}_4)^3 \text{ Al}^2$	Mol. Na Cl par 1 mol $(\text{SO}_4)^3 \text{ Al}^2$	cm ³ H ₂ O	Indice de floculation cm ³ N/5 - CO ³ Na ²
0,155	—	15	6,2
0,155	1/2	15	6,2
0,155	1	15	6,2
0,155	2	15	6,2
0,155	4	15	6,2
0,155	8	15	6,1
0,155	16	15	6,0
0,155	32	15	5,9

TABLEAU III
Composition de la liqueur

gr $(\text{SO}_4)^3 \text{ Al}^2$	Mol. $\text{SO}_4 \text{ Na}^2$ par 1 mol $(\text{SO}_4)^3 \text{ Al}^2$	cm ³ H ₂ O	Indice de floculation cm ³ N/5 - CO ³ Na ²
0,155	—	15	6,2
0,155	1/2	15	6,8
0,155	1	15	7,1
0,155	2	15	7,6
0,155	4	15	8,1
0,155	8	15	8,4

L'indice de floculation d'une solution de sulfate d'aluminium est donc augmenté notablement par l'addition de $\text{SO}^4 \text{ Na}^2$, et légèrement diminué par l'addition de NaCl. $\text{SO}^4 \text{ Mg}$ agit comme $\text{SO}^4 \text{ Na}^2$, KCl comme NaCl.

Une solution colloïdale de sulfate d'aluminium basique peut être stabilisée par l'addition de $\text{SO}^4 \text{ Na}^2$, tandis que la stabilité de la même liqueur diminue en ajoutant NaCl.

Ce fait a pu être vérifié par l'essai suivant :

Deux solutions identiques de sulfate d'aluminium basique (basicité 36 %) ont été saturées, d'une part, avec du NaCl, et, d'autre part, avec du SO'Na'. La solution saturée de NaCl précipitait, tandis que la liqueur saturée de SO'Na' restait parfaitement claire. Ce fait mérite d'être retenu.

Influence des substances organiques sur l'indice de floculation

On sait que certains corps organiques (possédant des fonctions alcooliques) préviennent la précipitation de $Al(OH)^3$ par les alcalis. Dans la pratique industrielle, on emploie en particulier la farine et le jaune d'œuf en mélange avec des sels d'aluminium (mégisserie).

Nous avons étudié l'influence de l'amidon et de la glycérine sur l'indice de floculation et nous avons constaté que celui-ci est légèrement augmenté par l'addition de ces deux substances comme on le voit dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Composition de la liqueur				Indice de floculation	
0,155 gr	$(SO_4)^3 Al_2$	+ 15 cm ³	H ² O	6,2 cm ³	N ¹ 5- CO ³ Na ₂
0,155	»	+	» + amidon sol.	6,4	»
0,155	»	+	» + glycérine.	6,4	»

Le PH des solutions de sulfate d'aluminium

A ce point de vue, une solution de sulfate d'alumi-

nium peut être considérée comme une solution d'un acide faible, partiellement dissocié. Aussi la dissociation de cette solution est fortement influencée par de nombreux facteurs, tels que la dilution, la température, la présence de sels étrangers, etc. La mesure de la concentration en ions H^+ permet de déterminer le degré de dissociation, variablement influencé par les facteurs sus-mentionnés; nous allons donner en détail les résultats que nous avons obtenus.

Influence de la dilution sur le P_H des liqueurs de sulfate d'aluminium

Si l'on dilue une solution de sulfate d'aluminium, on doit se rendre compte qu'il y a deux phénomènes qui se superposent. D'une part, la concentration en ions H^+ a tendance à baisser par suite de la dilution, et d'autre part, cette même concentration a tendance à augmenter par suite de la progression de l'hydrolyse et de la mise en liberté de nouvelles quantités de SO^+H^+ . Nous verrons que l'influence de la dilution est plus accentuée que celle de la progression de l'hydrolyse et, en conséquence, le P_H augmente avec la dilution.

Une solution de sulfate d'aluminium a été graduellement diluée avec de l'eau distillée, et le P_H de cette liqueur a été mesuré à l'aide de la méthode colorimétrique. Le tableau V indique les résultats obtenus.

TABLEAU V

Composition de la liqueur

gr (SO ⁴) ³ Al ²	cm ³ H ² O	PH
1,55	10	1,0
1,55	20	1,4
1,55	30	1,5
1,55	40	1,6
1,55	50	1,7
1,55	90	1,8
1,55	170	2,0
1,55	330	2,3

**Influence de Na Cl et de SO⁴ Na² sur le PH
des solutions de sulfate d'aluminium**

Thomas et Baldwin ont constaté (55) que l'addition des chlorures ou de sulfates à une liqueur de chrome, normale ou basique, influence notablement le PH de cette liqueur. D'ailleurs, il est connu que le PH des solutions acides, aussi bien que celui des solutions alcalines, subit de grosses variations suivant la nature et la quantité du sel dont on l'additionne.

Par exemple, nous avons préparé une solution fortement diluée de SO⁴H² (1 goutte N-SO⁴H² dans 100 cm³ H²O). Le PH de cette liqueur était égal à 3,3. En ajoutant quelques cristaux de SO⁴Na² à cette solution, nous avons constaté que le PH est monté jusqu'à 4,4.

Nous avons préparé une solution diluée de sulfate d'aluminium (1,55 gr (SO⁴)³Al² par litre) et nous avons mesuré le PH de cette solution, après l'avoir addi-

tionnée de quantités croissantes de NaCl d'une part, et de SO^4Na^2 d'autre part.

Les mesures ont été également conduites, en employant une solution basique de sulfate d'aluminium, contenant 10,540 gr $(\text{SO}^4)_3\text{Al}^2$ par litre et d'une basicité de 33 %.

Le tableau VI et la fig. 1 représentent les résultats obtenus avec des solutions *normales*.

TABLEAU VI

Composition de la liqueur			PH	Composition de la liqueur			PH
$(\text{SO}^4)_3\text{Al}^2$ molécules	Na Cl mol.	cm ³ H ² O		$(\text{SO}^4)_3\text{Al}^2$ molécules	SO^4Na^2 mol.	cm ³ H ² O	
1	0	10	3,1	1	0	10	3,1
1	1	10	2,8	1	1/2	10	3,8
1	2	10	2,5	1	1	10	4,0
1	4	10	1,9	1	2	10	4,2
1	5,5	10	1,4				

Le tableau VII et la fig. 1 montrent l'influence respective de NaCl et de SO^4Na^2 sur des solutions *basiques* de sulfate d'aluminium.

TABLEAU VII

Composition de la liqueur			PH	Composition de la liqueur			PH
$\text{Al}(\text{OH})\text{SO}^4$ molécules	Na Cl mol.	cm ³ H ² O		$\text{Al}(\text{OH})\text{SO}^4$ molécules	SO^4Na^2 mol.	cm ³ H ² O	
1	0	10	4,2	1	10	10	4,2
1	1	10	4,0	1	1/2	10	4,5
1	2	10	3,9	1	1	10	4,6
1	4	10	3,8	1	2	10	4,7
				1	3	10	4,75

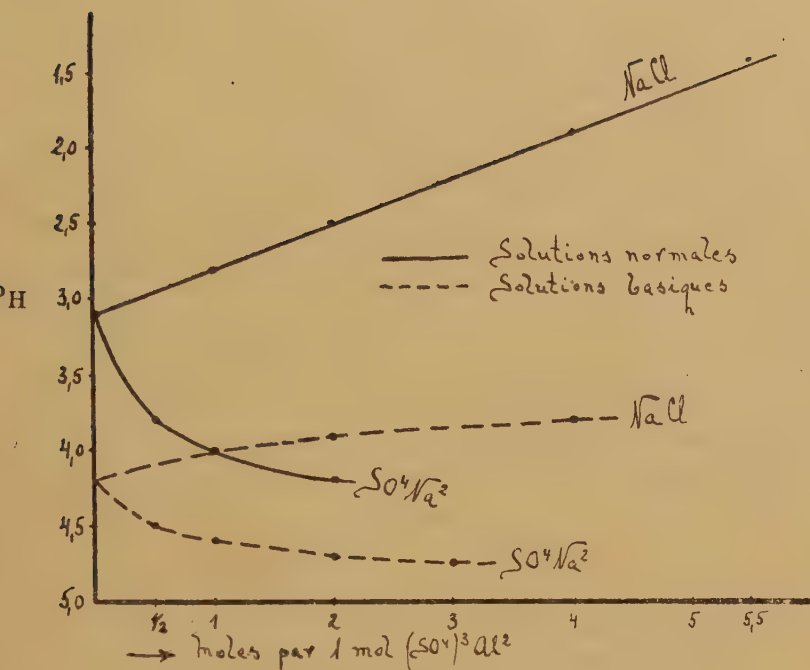


Fig. 1. - Influence des sels neutres sur le PH des solutions de sulfate d'alumine.

Les courbes de la fig. 1 montrent nettement que le PH des solutions normales, comme celui des solutions basiques va en augmentant par addition de SO^4Na^2 et en diminuant par addition de $NaCl$.

Basicité et PH

Si l'on augmente la basicité d'une solution de sulfate d'aluminium, on diminue naturellement la concentration en ions H dans cette solution. L'augmentation du PH par addition de CO^3Na^2 à une solution de sulfate d'aluminium est considérable et influe notablement sur la facilité avec laquelle la substance

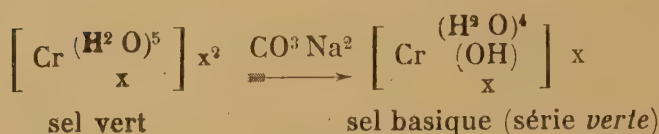
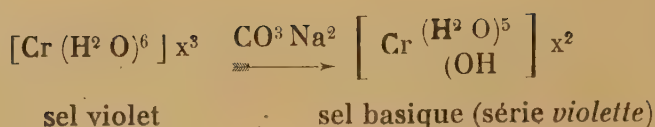
dermique entre en réaction, sur le gonflement de cette substance dermique, et sur les propriétés colloïdales des sels basiques d'aluminium.

A une solution de sulfate d'aluminium (5 cm³, contenant 0,775 gr. (SO⁴)³ Al³) nous avons ajouté des quantités croissantes d'une solution N/10 de CO³ Na², puis de l'eau distillée, de telle sorte que le volume total était chaque fois égal à 50 cm³. La concentration en ions H dans ces liqueurs a été mesurée à l'aide de la méthode colorimétrique. Le tableau VIII contient les résultats obtenus, résultats qui sont également représentés par la fig. (p. 51).

TABLEAU VIII

<i>Composition de la liqueur</i>			PH	Basicité en %
cm ³ (SO ₄) ₃ Al ₂	cm ³ CO ₃ Na ₂ N/10	cm ³ H ₂ O		
5	0	45	1,8	0
5	10	35	2,3	7,3
5	20	25	3,8	14,6
5	30	15	4,3	21,9
5	40	5	4,4	29,2
5	45	0	4,4	32,8

La différence entre l'acidité d'une solution normale (PH = 1,8) et d'une solution basique (PH = 4,4) est donc considérable. On peut donc déjà supposer que le tannage dans un bain basique donnera des résultats bien différents de ceux obtenus avec un bain de sulfate d'aluminium normal. Nous verrons plus tard que c'est bien le cas.



Les sels verts se distinguent des sels violets, par leur degré d'hydrolyse. Une solution d'un sel vert possède un PH toujours inférieur à celui d'une solution d'un sel violet, de la même composition.

Comme les sels d'aluminium donnent des complexes semblables à ceux du chrome, il était intéressant de vérifier, si ces sels d'aluminium forment aussi des séries comparables aux séries « violettes » et « vertes » des sels chromiques.

Nos essais nous permettent de supposer que le sulfate d'aluminium est capable de donner ces deux séries de sels, dont la constitution correspond probablement à celles du chrome. Les sels complexes de sulfate d'aluminium, de la série « verte », semblent pouvoir s'obtenir en portant la solution d'un sel normal ou basique à l'ébullition, mais ces sels de la série « verte » ne sont stables qu'à des températures élevées et ils se transforment en quelques minutes en sels analogues à ceux de la série « violette », si on laisse refroidir leur solution.

Comme nous l'avons dit plus haut, les sels « verts » sont beaucoup plus acides que les sels « violets » de même composition. C'est d'ailleurs cette propriété qui

nous a permis de supposer l'existence de la série « verte » dans le cas des sels d'aluminium.

Les sels normaux d'aluminium sont très acides, ce qui rend difficile la différenciation entre l'acidité des sels « violets » et « verts ». Les sels basiques de sulfate d'aluminium, d'un PH beaucoup plus élevé, se prêtent mieux à des essais comparatifs pour identifier l'acidité des sels de ces deux séries.

A une solution de sulfate d'aluminium (5 cm³, contenant 0,775 gr. de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}$), nous avons ajouté des quantités croissantes de $\text{CO}_3\text{Na}^2\text{-N}/10$, puis de l'eau distillée, de telle sorte que le volume total était chaque fois égal à 50 cm³.

La concentration en ions H dans une partie de ces liqueurs a été mesurée *à froid*, à l'aide de la méthode colorimétrique. Une autre partie de ces liqueurs a été portée *à l'ébullition*, et le PH mesuré, en maintenant chaque fois la température de la solution près de l'ébullition. Ces mesures faites, les liqueurs ont été refroidies sous l'eau courante, pendant 5 minutes, et leur PH a été de nouveau mesuré par comparaison avec des indicateurs de la série de Clark.

Nous avons constaté que l'indicateur ajouté à nos solutions basiques froides de sulfate d'aluminium *virait*, lorsque nous avons chauffé ces solutions, et qu'après refroidissement, la nuance primitive de l'indicateur était rétablie. Des solutions tampons, comme témoins, nous ont démontré que l'indicateur ne change pas sa nuance, si l'on chauffe la solution tam-

pon pendant quelques minutes, comme nous l'avons fait avec nos solutions basiques.

Le changement dans la nuance de l'indicateur indique donc qu'il se produit un changement dans l'acidité actuelle de la solution basique de sulfate d'aluminium, lorsqu'on la porte à l'ébullition.

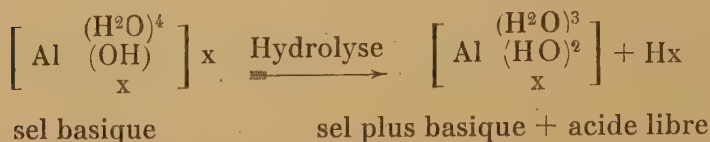
Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau IX et représentés graphiquement dans la fig 2.

TABLEAU IX

Composition de la liqueur				PH de la liqueur		PH de la liqueur après refroidissement	Bas de liqu
cm ³ (SO ₄) ³ Al ² + cm ³ CO ₃ Na ² — N/10 + cm ³ H ₂ O				à froid	à chaud		
5	—		45	1,8	1,8	1,8	0
5	10		35	2,3	2,2	2,3	7
5	20		25	3,8	3,0	3,8	14
5	30		15	4,3	3,1	4,3	21
5	40		5	4,4	3,1	4,4	29
5	45		—	4,4	3,1	4,4	32

De ces résultats, on peut conclure que les solutions basiques de sulfate d'aluminium, préparées à froid et représentant la constitution de la série « *violette* », se transforment à l'ébullition en solutions de la série « *verte* », pour revenir à basse température à la constitution primitive de la série « *violette* ». Les sels « verts » ne sont donc stables qu'à des températures élevées. En supposant que la constitution de ces sels présente une certaine analogie avec celle des sels du chrome, on peut admettre pour les sels basiques d'aluminium les formules suivantes (x représentant l'anion monovalent) :

Nous pouvons appliquer, *ad analogiam*, à notre sulfate d'aluminium basique les formules suivantes :



La mise en liberté de l'acide provoque, comme nous l'avons mentionné, la baisse du PH, ou l'augmentation de la concentration en ions H dans la solution du sel « vert ».

Evolution des solutions de sulfate d'aluminium

Une solution de sel chromique, normale ou basique, fraîchement préparée, ne se trouve pas en équilibre et évolue notablement avec le temps, comme l'ont démontré L. Meunier (53) et Thomas et Baldwin (55). Il est également démontré que l'indice de floculation et le PH d'une liqueur basique de chrome dépendent aussi de la vitesse avec laquelle on ajoute l'alcali (CO^3Na^2) à la solution du sel chromique.

Nous avons étudié l'influence du temps sur l'indice de floculation des liqueurs normales et basiques de sulfate d'aluminium, mais nous n'avons pu constater aucun changement quant à la valeur de cet indice.

Nous avons également étudié l'influence du temps sur le PH des solutions basiques de sulfate d'aluminium.

Deux liqueurs ont été préparées, l'une de basicité 20, l'autre de basicité 33. Ces liqueurs ont été conser-

vées dans des flacons bien fermés, et leur PH a été mesuré de temps en temps, à l'aide de la méthode colorimétrique.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau X.

TABLEAU X

	Immédiatement	1 h.	2 h.	5 h.	48 h.	72 h.	96 h.	192 h.
PH de liqueur à 20 % basicité	3,8	3,9	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
PH de la liqueur à 33 % basicité	4,2	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4

La légère augmentation du PH dans les premières heures est certainement due à un dégagement de l'acide carbonique dans les liqueurs. L'acidité reste ensuite constante dans les deux solutions étudiées.

Il n'y a donc pas une évolution notable dans le cas des solutions de sulfate d'aluminium.

On peut conclure de cette constatation que la vitesse avec laquelle on ajoute du CO^3Na^2 à une solution de sulfate d'aluminium, ne devrait également pas influencer l'indice de floculation où le PH de la liqueur.

Des essais conduits dans cette voie nous ont confirmé cette hypothèse.

Il est donc évident que dans le cas des solutions de sulfate d'aluminium, contrairement aux sels chromiques, l'équilibre est très rapidement atteint, et l'on peut constater une certaine *stabilité* dans des liqueurs normales ou basiques de sulfate d'aluminium.

Cette affirmation n'est valable que pour des *solutions* des sels d'aluminium, car nous savons, comme démontré dans le chapitre sur les propriétés colloïdales de l'oxyde d'aluminium, que ce dernier corps subit de grosses variations avec son vieillissement.

Il est bien connu que le cuir tanné à l'alun évolue aussi avec le temps.

II. - Etude du tannage à l'alun

Méthodes employées

La matière première employée dans les nombreuses études scientifiques, faites sur le tannage végétal ou minéral dans le domaine de la chimie de tannerie, est presque toujours la *poudre de peau*. Cette poudre de peau, spécialement préparée pour l'analyse tannique, possède un *aspect* homogène, une humidité constante et elle est d'un emploi commode dans l'expérience scientifique.

Nous avons deux objections à faire au sujet de l'emploi de la poudre de peau :

1° L'homogénéité et la constance de cette matière est seulement *apparente*. Dans l'analyse officielle du tannin on rencontre depuis des années de nombreuses difficultés, de sensibles écarts dans les résultats

obtenus, et il est nettement démontré que ces différences sont dues à l'acidité irrégulière de cette poudre de peau et à sa teneur en sels, qui influencent, même en très petites quantités, son pouvoir absorbant. La poudre de peau commerciale actuelle ne représente pas un *collagène pur et isoélectrique*, matière indispensable pour des essais scientifiques et précis.

2° La réaction de la substance dermique avec une matière tannante, végétale ou minérale, est toujours une fonction de la *diffusion* de cette matière dans le collagène. Or, l'état de division de la poudre de peau est beaucoup plus grand que celui de la peau non désintégrée. Par suite, les résultats obtenus avec la poudre de peau ne sont jamais *directement* applicables à la peau même.

Comme nous l'avons remarqué dans l'introduction du présent travail, L. Meunier et P. Chambard ont effectué une série d'essais sur le tannage au chrome, en employant la *peau de veau* comme matière première pour leurs études (2). Leurs résultats permettent de tirer des conclusions, *théoriques et pratiques en même temps*, car leurs expériences, d'une précision analytique, ont été effectuées dans des conditions qui se rapprochent autant que possible de la pratique industrielle.

Nous avons adopté nous-mêmes des méthodes analogues pour la conduite du présent travail.

Nous avons donc employé dans nos essais de tannage la peau de veau spécialement purifiée. Cette peau de veau, pelanée dans des mélanges de chaux

et de sulfure de sodium, refendue à une épaisseur de 2 millimètres, a été parfaitement déchaulée et déminéralisée à l'aide de l'acide carbonique, comme décrit dans le chapitre sur « La peau en tripe ».

Le croupon de cette peau de veau, d'une épaisseur suffisamment constante, a été découpé en morceaux de 5×7 cm² environ, et ces échantillons ont été conservés dans l'eau distillée, saturée d'acide carbonique.

La peau ainsi préparée possède un léger gonflement, dû à l'acidité du milieu dans lequel elle est conservée. Ce gonflement étant constant, l'humidité de la peau ne subit pas de variations sensibles. Nous avons également remarqué que la peau déminéralisée et immergée dans une solution saturée d'acide carbonique dans l'eau distillée, ne subit aucune putréfaction pendant de longues semaines.

Pour chaque série d'essais que nous avons effectués, un morceau de peau en tripe représentant la quantité nécessaire de substance dermique a été prélevé, puis essoré d'une façon constante par pression entre deux linges propres. L'humidité de la peau essorée a été dosée en séchant deux échantillons d'abord à la température du laboratoire, puis dans l'étuve à 105°C. En connaissant l'humidité de la peau ainsi préparée, il était possible de calculer le poids nécessaire, pour avoir toujours la même quantité en collagène dans chaque essai d'une série.

Dans la première série de nos expériences, nous avons, par exemple, 20 gr. de peau essorée, dont l'humidité était égale à 65,4 % (moyenne de deux dosages). La quantité en collagène mis en jeu était donc :

$$20 - \frac{65,4 \times 20}{100} = 6,92 \text{ gr}$$

Par ce simple calcul, nous avons déterminé le poids exact de la *peau sèche* employée et nous avons calculé nos résultats, représentés en détail dans les tableaux suivants, pour 100 parties de peau sèche mise en expérience.

Les cendres contenues dans cette peau de veau étaient toujours inférieures à 0,1 %.

Le volume total de nos bains de tannage était chaque fois de 150 cm³.

Le tannage a été effectué par agitation mécanique. Pour cela, la quantité nécessaire de peau essorée a été exactement pesée et placée dans des poudriers de 200 cm³, fermés par des bouchons de caoutchouc.

La liqueur de tannage, amenée à 150 cm³, a été versée dans ces poudriers, qui sont alors placés sur l'agitateur pour le temps voulu.

Nous avons pu constater, par des expériences répétées, que ce mode de travail fournit des résultats bien précis.

Méthodes analytiques employées

Pour le dosage d'oxyde d'aluminium, nous nous sommes servis de deux méthodes :

1° Dosage pondéral de Al³ O³.

2° Dosage titrimétrique de l'acidité totale d'une solution de (SO)³ Al³. Cette dernière méthode, quoique

très exacte, ne peut servir qu'au dosage de Al^3O^3 dans une solution pure de sulfate d'aluminium, à laquelle ni acides, ni alcalis n'ont été ajoutés. Cette méthode nous a servi quelquefois comme méthode de contrôle pour le dosage de Al^3O^3 dans des solutions mères de sulfate d'aluminium pur, que nous avons préparées pour nos essais.

Dosage pondéral de Al^3O^3 . — La méthode habituelle, pour doser Al^3O^3 , consiste à précipiter $Al(OH)^3$ dans la liqueur, avec de l'ammoniaque, en présence d'un excès de NH^4Cl . Ce dernier sel est ajouté pour empêcher la formation de sels basiques ou de sels complexes, s'il y a d'autres cations en présence (K^+ , Na^+).

D'après Treadwell (56) et d'après Blum (57) la précipitation de $Al(OH)^3$ est optimum dans la zone de $pH=6,5-7,5$. Ce point correspond au virage au jaune du rouge de méthyle.

Après avoir porté à l'ébullition la liqueur à analyser, nous avons ajouté quelques grammes de NH^4Cl et quelques gouttes de rouge de méthyle. Nous avons ensuite ajouté une solution NH^3-2N , goutte à goutte, jusqu'au virage en jaune de l'indicateur. Le précipité a été filtré à chaud et lavé à l'eau distillée chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction de Cl^- . Le filtre, contenant le précipité, a été séché, puis calciné dans le moufle. Après refroidissement dans un exsiccateur, l'oxyde d'aluminium ainsi obtenu a été pesé.

Des expériences souvent répétées ont montré que les résultats obtenus concordaient parfaitement et que

ces résultats étaient identiques à ceux obtenus par la méthode titrimétrique, quand cette méthode a pu être employée.

Le titrage de $(\text{SO}^4)^3 \text{Al}^3$ par la soude. — Dans une solution pure de sulfate d'aluminium on peut titrer la totalité de l'acide sulfurique, si l'on a soin de se placer dans des conditions favorables à l'hydrolyse. Pour cela, la solution à analyser (ne renfermant que $(\text{SO}^4)^3 \text{Al}^3$ pur) a été fortement diluée, dans une grande capsule de porcelaine, et portée à l'ébullition. Une solution de NaOH-N a été ajoutée, au moyen d'une burette graduée, à la liqueur constamment bouillante, jusqu'à l'obtention d'une coloration rose, provoquée par la phénolphthaléine ajoutée. 102,2 parties d'oxyde d'aluminium ($\text{Al}^3 \text{O}^3$) correspondent à 288 parties $(\text{SO}^4)^3$; il est alors facile de calculer l' $\text{Al}^3 \text{O}^3$ contenu dans la liqueur.

Ce titrage nous a également servi pour doser la *basicité* d'une solution de sulfate d'aluminium.

A titre d'exemple, nous donnons les chiffres suivants :

5 ccm. d'une solution de sulfate d'aluminium pur nous ont donné par deux dosages **pondéraux** :

0,2333 gr. et 0,2310 gr. $\text{Al}^3 \text{O}^3$

Moyenne : 0,2321 gr. $\text{Al}^3 \text{O}^3$.

La même quantité de la liqueur a été titrée avec NaOH-N , ce qui donnait

13,6 cm³ et 13,6 cm³ NaOH-N

en deux titrages.

Ces 13,6 cm³ de NaOH-N correspondent à

$13,6 \times 0,048 = 0,653 \text{ gr. } \text{SO}^4$

dont l'équivalent est égal à

$$0,2320 \text{ gr. } \text{Al}^2 \text{O}^3$$

chiffres qui concordent bien avec ceux obtenus par la méthode pondérale.

La quantité d'oxyde d'aluminium fixée par la peau a été dosée par différence. Nous avons analysé la liqueur résiduaire de tannage, par la méthode pondérale, et nous avons retranché la quantité trouvée de la quantité connue, mise en expérience.

La peau tannée a été lavée superficiellement avec 25 cm³ d'eau distillée que nous avons ajouté au bain résiduaire; le volume de ce bain a été porté à 250 cm³ et une partie de ce volume servait au dosage de Al²O³.

Si on dosait Al²O³ directement dans la peau tannée, comme nous l'avons fait quelquefois pour contrôler nos résultats, on constaterait qu'il y a une différence entre le dosage direct et l'indirect, différence due à la quantité d'Al²O³ qui se trouve dans la liqueur renfermée dans la peau.

D'ailleurs, des analyses ont démontré que cette différence est suffisamment petite pour que nous puissions considérer les chiffres d'analyses indirectes comme correspondant à la quantité *pratiquement retenue* par la peau.

Dosage de la basicité. — D'après Schorlemmer, la basicité d'une solution de sulfate d'aluminium, contenant 100 parties de Al²O³, est égale à :

$$\frac{\text{Al}^2 \text{O}^3 \text{ basique} \times 100}{\text{Al}^2 \text{O}^3 \text{ total}} \quad 1)$$

ou

$$100 - \frac{\text{Al}^2 \text{O}^3 \text{ combiné} \times 100}{\text{Al}^2 \text{O}^3 \text{ total}} \quad 2)$$

parce que

$\text{Al}^2 \text{O}^3 \text{ basique} + \text{Al}^2 \text{O}^3 \text{ combiné} = \text{Al}^2 \text{O}^3 \text{ total}$.

C'est d'après l'équation 2) que nous avons calculé la basicité $\text{Al}^2 \text{O}^3$ combiné a été dosé par titrage de l'acide libre dans la liqueur portée à l'ébullition, en employant une solution de NaOH-N et la phénol-phtaléine comme indicateur.

$\text{Al}^2 \text{O}^3$ total a été dosé pondéralement.

A titre d'exemple :

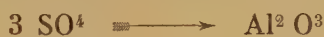
100 cm^3 d'un bain résiduaire de tannage renfermaient 0,5636 gr $\text{Al}^2 \text{O}^3$ ($\text{Al}^2 \text{O}^3$ total).

Le titrage par la soude donnait 28 cm^3 de NaOH-N .

Ces 28 cm^3 de NaOH-N correspondent à :

$$28 \times 0,048 = 1,343 \text{ gr. SO}^4$$

qu'on doit transformer en $\text{Al}^2 \text{O}^3$, selon le calcul :



$$288 \rightleftharpoons 102,2$$

$\text{Al}^2 \text{O}^3$ combiné était donc égal à :

$$1,343 \times \frac{102,2}{288} = 0,477 \text{ gr Al}^2 \text{O}^3$$

La basicité de cette liqueur était donc :

$$100 - \frac{0,477 \times 100}{0,5636} = 100 - 84,8 = \underline{15,2 \%}$$

Influence du temps sur le tannage à l'alun

Nous avons effectué trois séries de déterminations.

1. En opérant sur une liqueur de sulfate d'aluminium normal, sans addition de sel.

2. Par comparaison, sur la même liqueur, en présence de sel.

3. Sur une liqueur basique de sulfate d'aluminium.

Solution normale de sulfate d'aluminium, sans addition de sel.

Sept essais ont été effectués, correspondants à des durées de tannage de 4, 8, 24, 48, 96, 192 et 348 heures.

Dans le cas des deux derniers essais (d'une durée resp. de 192 et de 348 h.) l'analyse n'était pas possible, étant donné que l'hydrolyse de la peau et par suite sa gélatinisation atteignait au bout de ces temps un tel degré qu'une détermination exacte devenait illusoire.

Les morceaux de peau soigneusement préparés, ainsi que nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, renferment 6,92 de peau sèche, ont été mis en présence d'une liqueur, dont la composition était :

2,635 gr. $(\text{SO}_4)^3\text{Al}^3$ correspondant à

0,789 gr. Al_2O_3 et

2,220 gr. SO_4

dans 150 cm³ d'eau distillée.

La basicité de cette liqueur était égale à 0.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux XI et XII, et graphiquement démontrés dans Fig. 3.

Tableau XI

Solution de sulfate d'aluminium normale, contenant, avant tannage :

$\text{Al}^{\text{O}^3} = 0,789$ gr. dans 150 cm³ de l'eau.

$\text{SO}^4 = 2,280$ gr.

Basicité = 0.

Durée du tannage en heures	Composition du bain résiduaire		
	gr Al^{O^3}	gr SO^4	Basicité en %
4	0,704	1,680	13,3
8	0,681	1,656	13,6
24	0,653	1,632	11,1
48	0,629	1,608	9,3
96	0,605	1,560	8,5
192 } 384 }	Pas d'analyse par suite de gélatinisation de la peau		

Tableau XII

Durée du tannage en heures	Absorbé par la peau		Basicité du sel absorbé	Absorbé p. centgr. de peau sèche	
	gr Al^{O^3}	gr SO^4	en %	gr Al^{O^3}	gr SO^4
4	0,083	0,540	— 127	1,23	7,81
8	0,108	0,564	— 85	1,56	8,15
24	0,136	0,588	— 54	1,97	8,50
48	0,160	0,612	— 35	2,31	8,85
96	0,184	0,660	— 27	2,66	9,55
192 } 384 }	Gélatinisation de la peau				

Les peaux retirées du bain de tannage étaient fortement gonflées. Le bain contenait des quantités notables de substance dermique gélatinisée, de telle sorte que les bains résiduaire des derniers deux essais ne présentaient qu'une solution visqueuse de gélatine.

De l'examen de ces résultats on peut conclure :

1. Que le tannage avec une solution normale de sulfate d'aluminium, sans addition de sel, n'est pas pratiquement possible. L'acide libre provoque un gonflement considérable et hydrolyse la peau. Cette hydrolyse est beaucoup plus accentuée que dans le cas d'une solution de sulfate chromique normale.

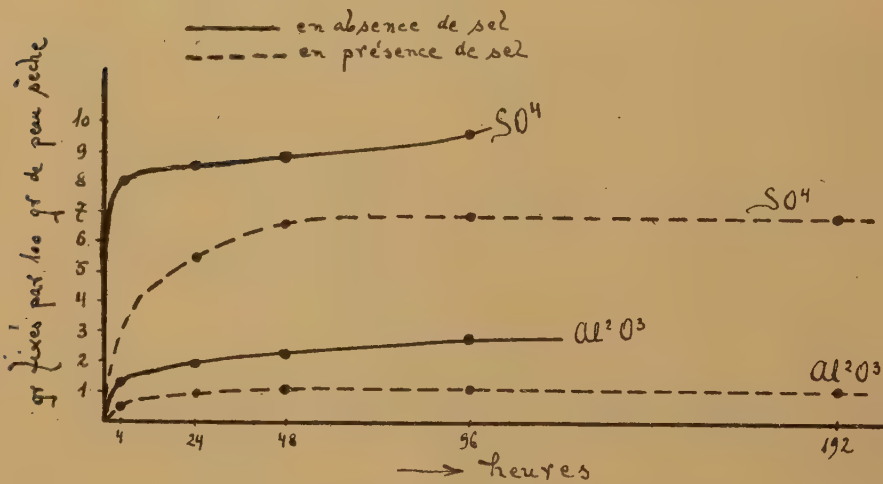


FIG. 3. — Influence du temps sur le tannage à l'alun

2. Que l'absorption du sel d'aluminium est extrêmement faible. A titre de contrôle, nous avons dosé directement l' Al^2O^3 dans la peau et nous avons constaté que les chiffres représentés dans le tableau XII correspondaient sensiblement avec ceux que nous avons obtenus par calcination de la peau tannée.

3. Que les courbes d'absorption de Al^2O^3 et de SO^4 sont à peu près parallèles, la quantité de SO^4 fixée étant fortement supérieure à celle de Al^2O^3 fixé.

4. Que la basicité de la liqueur de tannage, qui était primitivement égale à 0, augmente au début du tannage; après 4 heures elle est égale à 15,3. Puis, pour des durées de tannage plus prolongées, elle diminue et atteint la valeur de 8,5 pour l'essai correspondant à 96 heures.

Ceci revient à dire qu'au début du tannage, l'acide sulfurique du sulfate d'aluminium est, relativement, plus rapidement fixé que l'oxyde d'aluminium. Ce phénomène est d'ailleurs en concordance avec celui constaté par P. Chambard (2) pour le sulfate chromique normal.

Solution normale de sulfate d'aluminium, en présence de sel marin.

Nous avons effectué cinq essais, correspondant à des durées de tannage de 24, 48, 96, 192 et 384 heures.

Des poids égaux de peau en tripe, correspondant à 6,0 gr. de peau sèche pour chaque essais, ont été mis en présence d'une solution de sulfate d'aluminium normale, de même composition que dans nos essais décrits dans le chapitre précédent, et à laquelle on a ajouté en plus 13,5 gr. de NaCl. Cette quantité de sel a été jugée nécessaire pour supprimer le gonflement de la peau.

Il faut remarquer que l'acide absorbé par la peau, dans ce cas, est un mélange de SO_4H^2 et de HCl. La distribution de ces deux acides dans la peau est probablement une question d'équilibre, qui, quoique largement étudiée (Procter) n'a pas été jusqu'à ce jour définitivement résolue.

Pour le dosage de la basicité il nous suffit de savoir

quelle est l'acidité totale du bain résiduaire de tannage. Ce dosage ayant été effectué par titrage avec une solution de NaOH—N, nous exprimerons l'acidité totale en gr. SO⁴ contenu dans le bain, sans vouloir affirmer que l'acidité est due *seulement* à SO⁴H⁺.

Les résultats de cette série sont consignés dans les tableaux XIII et XIV, et graphiquement représentés par fig. 3 (p. 64).

TABLEAU XIII

*Solution de sulfate d'aluminium normale,
en présence de NaCl,*

contenant	Al ³ O ³ = 0,789 gr.	} dans 150 cm ³ de l'eau
avant	SO ⁴ = 2,220 gr.	
tannage	Na Cl = 13,5 gr.	

Basicité = 0.

Durée du tannage en heures	Composition du bain résiduaire		
	gr Al ³ O ³	gr SO ⁴	Basicité en %
24	0,740	1,895	9,0
48	0,727	1,823	11,0
96	0,727	1,815	11,3
192	0,727	1,815	11,3
384	0,727	1,815	11,3

TABLEAU XIV

Durée du tannage en heures	Absorbé par la peau		Basicité du sel absorbé en %	Absorbé pour 100 gr. de peau sèche	
	gr Al ³ O ³	gr SO ⁴		gr Al ³ O ³	gr SO ⁴
24	0,049	0,325	— 135	0,82	5,42
48	0,062	0,397	— 127	1,03	6,61
96	0,062	0,405	— 132	1,03	6,75
192	0,062	0,405	— 132	1,03	6,75
384	0,062	0,405	— 132	1,03	6,75

Les peaux retirées du bain de tannage étaient parfaitement tannées et séchaient souples, contrairement à celles obtenues sans emploi de sel, qui devenaient après sèche, cornées et dures. Il n'y avait, naturellement, aucun gonflement à constater.

De l'examen des chiffres obtenus, il résulte :

1° Qu'après une durée de tannage de 96 heures, l'équilibre est définitivement atteint. Pratiquement, l'absorption du sel d'aluminium et de l'acide est terminée en très peu de temps. Ce mode de tannage, avec le sulfate d'aluminium en présence d'un excès de sel, ressemble sensiblement à un picklage avec de $\text{SO}_4\text{H}^2 + \text{NaCl}$. Dans le cas du picklage, une heure de traitement dans un foulon tournant suffit pour atteindre l'équilibre résultant de la fixation de l'acide par la peau. Dans la mégisserie, il suffit généralement d'une heure pour tanner les petites peaux employées dans cette fabrication, et on ne prolonge pas cette opération.

2° Que si on construit les courbes d'absorption de Al^3O^3 et de SO_4 , comme nous l'avons fait (fig. 3), les deux courbes deviennent parallèles à l'axe des X. Par

suite, le rapport $\frac{\text{Al}^3\text{O}^3}{\text{SO}_4}$ devient aussi constant.

3° Que l'absorption de l'acide par la peau est inférieur à celle constatée pour le tannage en absence de sel. Cette absorption est naturellement une fonction de la concentration en ions H dans la solution, d'une part, et, d'autre part, de la concentration d'autres ions en présence, dont la pression osmotique, quantitativement représentée par l'équation de l'équilibre de

Donnan (34), détermine l'absorption de l'acide et le gonflement de la peau.

4° Comme mentionné plus haut, le tannage avec une solution de sulfate d'aluminium, en présence d'un excès de sel, est tout à fait semblable à un picklage avec $\text{SO}^+\text{H}^+ + \text{NaCl}$.

A titre de comparaison, nous avons soumis la peau à l'action d'un bain de picklage, contenant la même quantité d'acide sulfurique et de sel comme dans le bain de sulfate d'aluminium + sel marin, employé dans nos essais. Nous avons constaté que la quantité d'acide fixée par la peau était sensiblement égale à celle trouvée dans la série d'expériences en question.

Le phénomène du picklage constitue donc en premier lieu l'essentiel du tannage à l'alun, étant donné, qu'une solution de sulfate d'aluminium pure, sans addition de sel, ne transforme pas la peau en cuir et que le produit ainsi obtenu, quoique renfermant 1 — 2 % Al^+O^+ , est pratiquement, après la sèche, identique à une peau brute, gonflée à l'acide et séchée.

5° La quantité d'oxyde d'aluminium fixée par la peau en présence de sel est plus faible que la quantité correspondante fixée en absence de sel. Ceci provient, comme nous le verrons plus tard, de l'action de NaCl contenu dans le bain et, d'autre part, de l'état de gonflement de la peau.

6° La basicité du bain résiduaire qui était primitivement égale à 0, augmente au début du tannage, pour arriver à une valeur constante.

Les quantités de Al^+O^+ et de SO^+H^+ fixées par la peau

étant limitées, la basicité du bain et celle du sel fixé par la peau deviennent aussi constantes.

7° Il est intéressant de noter que le cuir tanné à l'alun, renfermant des quantités notables d'acides libres (6 — 7 % SO^4) n'est pas attaqué ou détruit par cet acide, tandis qu'un cuir tanné aux tannins végétaux serait en peu de temps complètement « brûlé » par une quantité, même beaucoup plus faible que celle indiquée plus haut.

Solution basique de sulfate d'aluminium.

A titre documentaire, nous avons effectué une série d'essais, employant une liqueur basique de sulfate d'aluminium obtenue par addition d'une quantité déterminée d'une solution de $\text{CO}^3\text{Na}^2\text{-N}$ à notre liqueur de tannage. Cinq essais ont été effectués, correspondant à des durées de tannage de 4, 24, 48 et 192 heures. La basicité des liqueurs était égale à 34,2 %.

Les résultats obtenus sont exprimés dans les tableaux XV et XVI.

TABLEAU XV

Solution de sulfate d'aluminium basique.

renfermant	$\text{Al}^2\text{O}^3 = 0,789 \text{ gr}$	} dans 150 cm^3 de l'eau
avant	Acide libre = 1,587 gr SO^4	
tannage	$\text{SO}^4\text{Na}^2 = 0,937 \text{ gr}$	
Basicité = 34,2 %.		

Durée du tannage en heures	Composition du bain résiduaire		
	gr Al_2O_3	gr SO^4	Basicité
4	0,563	1,130	28,6
24	0,526	1,127	24,0
48	0,515	1,122	22,6
192	0,511	1,120	22,1

TABLEAU XVI

Durée du tannage en heures	Absorbés par la peau		Basicité du sel absorbé	Absorbés pour 100 gr de peau sèche		Al ² O ³ SO ⁴
	gr Al ² O ³	gr SO ⁴		gr Al ² O ³	gr SO ⁴	
4	0,226	0,457	28,4	3,44	6,93	0,496
24	0,263	0,460	37,9	3,99	6,97	0,573
48	0,274	0,465	39,8	4,15	7,05	0,589
192	0,278	0,467	40,4	4,22	7,08	0,596

Les peaux tannées séchaient cornées et étaient dures et cassantes. Il y avait également hydrolyse de la peau pendant le tannage. Nous avons mesuré le degré de cette hydrolyse et donnerons plus tard les résultats obtenus.

De ces résultats, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'absorption de Al²O³ et parallèlement de l'acide va en augmentant avec le temps. L'augmentation des quantités fixées par la peau est relativement peu accentuée.

2° Après 24 heures de tannage, le parallélisme entre les courbes d'absorption de Al²O³ et l'acide, ou bien le rapport constant $\frac{\text{Al}^2 \text{O}^3}{\text{SO}^4}$ peut être également constaté.

3° La quantité d'oxyde d'aluminium retenue par la peau, en employant une solution basique de tannage, est remarquable et équivalente de celle observée dans le tannage au chrome (Chambard, 2).

4° La quantité d'acide fixée se trouve entre les chiffres obtenus avec une solution normale, sans sel et une solution normale en présence de sel. Pour l'essai de 24 heures, le rapport $\frac{\text{Al}^2 \text{O}^3}{\text{SO}^4}$ est égal à $\frac{3,99}{6,97} = 0,57$

la basicité du sel sur fibre correspondant à 37,9 %. Il était intéressant de voir, si ce rapoport se maintiendrait, lorsque les quantités absorbées en Al^3O^3 et SO^4 augmentent, en travaillant dans un bain de même basicité, mais plus concentré.

Pour cela, nous avons tanné 20 gr. de peau en tripe (correspondant à 6,0 gr. de peau sèche) avec une solution de sulfate d'aluminium basique, renfermant avant tannage :

3,156 gr. Al^3O^3 ;

6,348 gr. SO^4 , comme acidité, et

3,748 gr. SO^4Na , résultant de la neutralisation avec du CO^3Na , le tout dans 150 cm³ d'eau.

La basicité du bain était égale à 34,2 %.

La durée de tannage a été prolongée à 3 semaines, pour voir la quantité maximale qu'on peut fixer par la peau dans ces conditions.

L'analyse du bain résiduaire donnait les chiffres suivants :

2,525 gr. Al^3O^3 5,155 gr. SO^4 (acidité)

Les quantités retenues par la peau étaient donc :

0,631 gr. Al^3O^3 1,193 gr. SO^4

et, calculés pour cent parties de peau sèche :

10,5 % Al^3O^3 19,9 % SO^4

Il faut donc noter qu'il est possible d'incorporer à peu près 10 % de Al^3O^3 dans la peau, si la concentration du bain et la durée du tannage sont suffisamment élevées.

Le rapport de ces deux derniers chiffres est égal à :

$$\frac{\text{Al}^3\text{O}^3}{\text{SO}^4} = \frac{10,5}{19,9} = 0,53 \text{ et la basicité du sel sur}$$

fibre = 35,2 %, chiffres s'approchant de ceux obtenus (0,57, resp. 37,9 %) pour l'essai analogue décrit plus haut, mais dans laquelle la concentration du bain et la durée de tannage étaient moins élevées.

Ceci revient à dire qu'une absorption d'oxyde d'aluminium est accompagnée d'une absorption correspondante d'acide sulfurique. Il faut en conclure que *la peau absorbe un sulfate basique d'aluminium* et non pas l'oxyhydrate d'aluminium et de l'acide sulfurique séparément.

Dans le chapitre traitant de l'influence de la concentration sur l'absorption de sulfate d'aluminium par la peau, nous reviendrons sur ce sujet.

5° Les variations de la basicité du bain résiduaire suivant la durée de tannage, observées par Stiasny, Griliches, Chambard pour le chrome (augmentation de la basicité au début du tannage, puis diminution de basicité) n'ont pu être vérifiées dans le cas du sulfate d'aluminium basique. Il semble donc que la fixation de Al^+O^- par la peau, dans un bain basique soit au début du tannage plus rapide qu'elle n'est dans le cas du tannage au chrome.

Influence de la basicité sur le tannage à l'alun

De nombreuses études faites sur l'influence de la basicité d'une liqueur de chrome sur la fixation de l'oxyde de chrome et sur la qualité du cuir obtenu ont démontré que le degré de basicité d'une solution tannique joue un rôle important.

Dans la pratique industrielle, la basicité d'une li-

queur de chrome est constamment contrôlée et soigneusement réglée suivant le produit qu'on désire obtenir.

L'étude de la basicité au point de vue du tannage à l'alun n'ayant pas été faite, nous avons effectué une série d'essais, pour démontrer l'influence de la basicité sur la fixation de Al^3O^3 et SO^4 par la peau.

Les conditions dans lesquelles nous avons travaillé, ainsi que la composition de nos liqueurs de tannage sont consignées dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

No d'essai	Durée du tannage en heures	Poids de peau sèche	Basicité du bain %	Composition du bain de tannage			
				gr $Al^3 O^3$	Acide libre gr SO^4	gr $SO^4 Na^2$	Volume total cm ³
1	24	6,92	0	0,789	2,220	—	150
2	24	6,60	11,4	0,789	2,009	0,312	150
3	24	6,60	22,8	0,789	1,798	0,624	150
4	24	6,60	34,2	0,789	1,587	0,936	150
5	24	6,60	45,6	0,759	1,376	1,248	150

La solution n° 5, de basicité 45,6, était trouble, les autres liqueurs limpides. Nous avons jugé que 24 heures suffiraient pour établir l'équilibre en nous basant sur les résultats déjà décrits.

Après tannage, l'analyse des bains résiduaire nous a fourni les résultats qu'on trouve dans les tableaux XVIII et XIX.

TABLEAU XVIII

No d'essai	Composition du bain résiduaire		
	gr $Al^3 O^3$	Acidité (gr SO^4)	Basicité en %
1	0,653	1,632	11,1
2	0,623	1,512	13,7
3	0,558	1,320	16,0
4	0,526	1,130	26,7
5	0,451	0,910	28,4

TABLEAU XIX

N ^o d'essai	Basicité du bain avant tannage	Absorbé par la peau		Basicité du sel absorbé en %	Absorbé pour 100 gr. de peau sèche	
		gr Al ² O ³	gr SO ⁴		gr Al ² O ³	gr SO ⁴
1	0	0,136	0,588	— 54	1,97	8,50
2	11,4	0,166	0,497	— 6	2,52	7,53
3	22,8	0,231	0,478	+ 26,6	3,50	7,10
4	34,2	0,263	0,457	+ 38,3	3,98	6,93
5	45,6	0,338	0,466	+ 51,1	5,12	7,06

Les peaux tannées et séchées avaient un aspect corné, transparent, sans aucune souplesse.

Les résultats obtenus dans cette série d'essais, représentés dans la figure 4, permettent de tirer les conclusions suivantes :

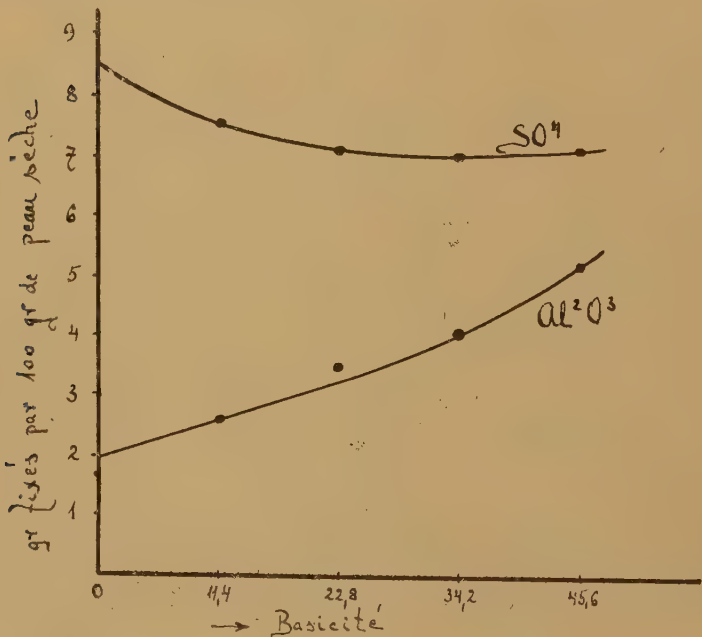


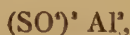
FIG. 4

Influence de la basicité sur le tannage à l'alun.

1° Plus la liqueur de tannage est basique, plus la quantité d'alumine retenue par la peau est grande;

2° La basicité du sel absorbé par la peau, dite basicité sur fibre, est d'autant plus grande que la solution tannique employée était plus basique ;

3° Les quantités d'oxyde d'aluminium fixées dans un bain basique par la peau sont notables et de beaucoup supérieures à celles qu'on obtient en travaillant avec des solutions normales de sulfate d'aluminium. En employant le sel



on fixe à peu près 2 % $\text{Al}'\text{O}''$, tandis qu'avec le sel



comme agent de tannage, on obtient une double fixation (4 %).

Ce fait n'est pas, peut-être, généralement connu, et il doit avoir un intérêt particulier dans le hongroyage, étant donné que parmi les qualités techniques exigées de cette fabrication figurent la fermeté et le poids du cuir. Ces qualités seront certainement plus aisément obtenues par fixation d'une quantité élevée d'alumine.

Nous avons remarqué que les cuirs, tannés avec des solutions basiques de sulfate d'aluminium, sans addition de sel, possédaient, après sèche, un aspect dur et aucune souplesse. A notre avis, le sel est indispensable dans le tannage à l'alun.

Nous verrons plus tard que des peaux, tannées avec une solution basique de sulfate d'aluminium, en présence de sel, possèdent toutes les qualités d'un bon cuir mégis, ainsi qu'une teneur élevée en $\text{Al}'\text{O}''$.

Nous verrons également que la résistance des cuirs

tannés avec des solutions basiques, contre l'action détannante de l'eau, est beaucoup plus élevée.

L'emploi des solutions basiques de sulfate d'aluminium est donc, dans beaucoup de cas, avantageux, et mérite certainement plus d'attention, au point de vue d'application industrielle, qu'il n'en possède aujourd'hui.

Influence de la concentration sur le tannage à l'alun

Pour l'étude de l'influence de la concentration sur la fixation de Al^{+3} et de l'acide par la peau, nous avons effectué deux séries d'essais :

1° En employant des solutions normales de sulfate d'aluminium, de basicité 0, et de concentration croissante. Comme ces liqueurs de tannage possèdent un pouvoir de gonflement très accusé et fournissent un cuir inutilisable, nous avons jugé nécessaire d'ajouter à ces bains de tannage une quantité suffisante de NaCl, pour réprimer le gonflement et éviter l'hydrolyse de la peau. La quantité convenable de NaCl était de 13,5 gr. pour chaque essai.

2° Dans une deuxième série d'essais, nous avons employé des liqueurs basiques de sulfate d'aluminium, de concentrations croissantes. Une addition de NaCl, comme dans le cas des liqueurs normales, n'était pas nécessaire, étant donné qu'une solution de sulfate d'aluminium basique possède une acidité relativement faible ($PH = 4,2$), et que la peau, mise en présence

d'une telle liqueur, ne subit pas un gonflement notable.

Solutions de sulfate d'aluminium normales, en présence de sel marin.

Les conditions expérimentales, dans lesquelles nous avons travaillé, sont exprimées dans le Tableau XX.

TABLEAU XX

N ^o d'essai	Durée du tannage en heures	Poids de peau sèche introduite	Basicité du bain	Composition du bain de tannage			
				gr Al ² O ³	Acide libre gr SO ⁴	gr Na Cl	Volume tota cm ³
1	24	6,0	0	0,399	1,110	13,5	150
2	24	6,0	0	0,789	2,220	13,5	150
3	24	6,0	0	1,578	4,440	13,5	150
4	24	6,0	0	3,156	8,880	13,5	150

Les résultats obtenus sont consignés dans les Tableaux XXI et XXII, et graphiquement démontrés par la figure 5.

TABLEAU XXI

N ^o d'essai	Composition du bain résiduaire		
	gr Al ² O ³	Acidité (gr SO ⁴)	Basicité en %
1	0,380	0,890	17
2	0,740	1,895	9
3	1,480	4,020	3,6
4	3,010	8,170	3,5

TABLEAU XXII

N ^o d'essai	Absorbé par la peau		Basicité du sel absorbé en %	Absorbé par 100 gr. de peau sèche	
	gr Al ² O ³	gr SO ⁴		gr Al ² O ³	gr SO ⁴
1	0,019	0,220	— 311	0,33	3,67
2	0,049	0,325	— 135	0,82	5,42
3	0,098	0,425	— 52	1,63	7,00
4	0,146	0,710	— 73	2,43	11,82

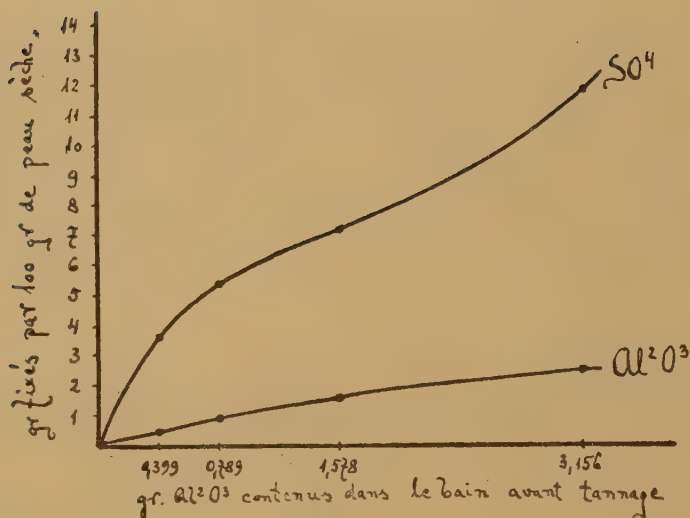


FIG. 5

Influence de la concentration sur le tannage à l'alun.
(Solutions normales en présence de sel)

Les courbes d'absorption de la figure 5 montrent que :

1° La peau fixe des quantités d' Al_2O_3 d'autant plus grandes que la concentration de la liqueur employée est plus élevée ;

2° La fixation de l'acide par la peau va en augmentant avec la concentration ;

3° Le rapport $\frac{Al_2O_3}{SO_4}$ ne montre aucune constance

Une solution de sulfate d'aluminium normale se comporte vis-à-vis de la peau comme une solution d'acide sulfurique, et la fixation de l'acide par la peau, dans ces conditions, est déterminée par la loi d'équilibre de Donnan. Nous avons démontré que la quantité d'acide fixée par la peau, dans une solution de sulfate d'aluminium normale, est sensiblement la même

que celle fixée au moyen d'une solution pure d'acide sulfurique, de même concentration.

Dans nos essais, effectués avec des solutions normales de sulfate d'aluminium, nous avons toujours pu constater que la fixation du sel d'aluminium, d'ailleurs très peu élevée, n'influence pas la fixation d'acide.

Dans des solutions basiques, au contraire, la fixation de Al^3O^3 est toujours accompagnée d'une absorption plus élevée en acide, comme nous l'avons démontré dans les chapitres précédents, et comme on le verra d'après nos essais suivants.

Solutions de sulfate d'aluminium basiques.

Les conditions expérimentales de cette série sont consignées dans le Tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

No d'essai	Durée du tannage en heures	Poids de peau sèche introduite	Basicité du bain	Composition du bain de tannage			Volume total cm ³
				gr Al^3O^3	Acidelibre (gr SO^4)	gr SO^4Na^2	
1	24	6,0	34,2	0,399	0,794	0,469	150
2	24	6,0	34,2	0,789	1,587	0,937	150
3	24	6,0	34,2	1,578	3,176	1,874	150
4	24	6,0	34,2	3,156	6,352	3,648	150

Comme nous l'avons indiqué, nous n'avons pas ajouté à ces liqueurs de NaCl.

Les quantités de SO^4Na^2 , se trouvant dans ces liqueurs, proviennent de la neutralisation avec du CO^3Na^2 .

L'analyse de cette série nous a donné les résultats suivants, représentés dans les Tableaux XXIV et XXV, et dans la figure 6.

TABLEAU XXIV

No d'essai	Composition du bain résiduaire		
	gr Al_2O_3	Acidité (gr SO_4)	Basicité
1	0,260	0,545	25,6
2	0,526	1,130	26,7
3	1,215	2,475	27,7
4	2,646	5,280	29,3

TABLEAU XXV

No d'essai	Absorbé par la peau		Basicité sur fibre en %	Absorbé par 100 gr. de peau sèche		Al_2O_3 SO_4
	gr Al_2O_3	gr SO_4		gr Al_2O_3	gr SO_4	
1	0,139	0,249	36,8	2,32	4,15	0,56
2	0,263	0,458	38,1	4,38	7,64	0,57
3	0,363	0,701	31,4	6,05	11,67	0,52
4	0,510	1,072	25,3	8,50	17,87	0,47

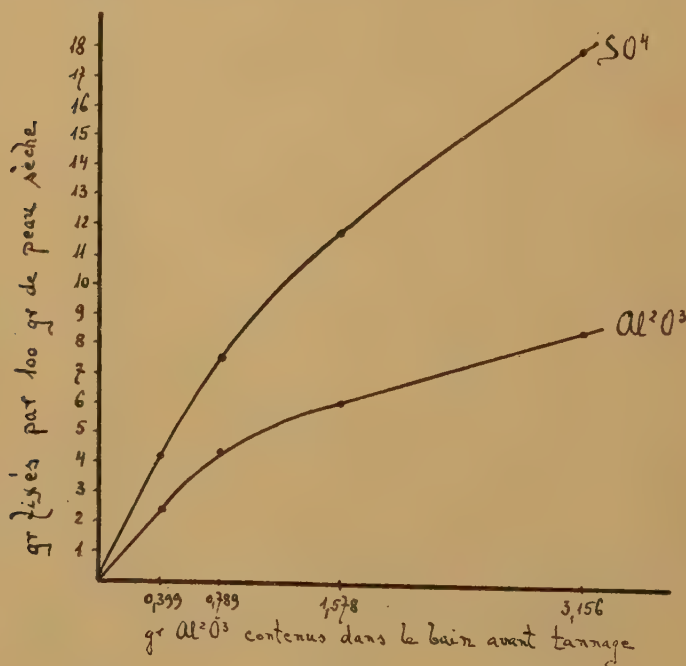


FIG. 6

Influence de la concentration sur le tannage à l'alun.
(Solutions basiques, en absence de sel).

Les résultats obtenus permettent de conclure que :

1° En employant des solutions basiques de sulfate d'aluminium, la quantité de Al^3O^3 et de SO^4 fixée par la peau est plus grande, si la liqueur de tannage employée est plus concentrée ;

2° Les quantités de Al^3O^3 fixées sont nettement supérieures à celles qu'on obtient avec une solution normale. Une solution normale, d'une forte concentration, cédait à la peau, pendant le tannage, de 2,4 % Al^3O^3 . Une solution basique, quatre fois moins concentrée que la solution normale mentionnée, permet de fixer la même quantité de Al^3O^3 ;

3° Le rapport $\frac{Al^3 O^3}{SO^4}$ est suffisamment constant pour en conclure qu'il se produit une absorption d'un sulfate basique d'aluminium par la peau.

Influence des sels neutres sur le tannage à l'alun

Dans la pratique industrielle, le tannage à l'alun se fait toujours en présence de sel, généralement de chlorure de sodium.

En ajoutant du carbonate de soude à une solution de sulfate d'aluminium, pour la rendre basique, il y a formation de SO^4Na^2 dans le bain de tannage.

L'alun ordinaire, souvent employé comme agent de tannage, renferme, lui aussi, des quantités remarquables en SO^4K^2 .

Pour déterminer l'influence de ces sels sur le tannage, nous avons étudié la fixation de Al^3O^3 et de l'acide par la peau, sous l'influence de quantités crois-

santes de NaCl , SO^{Na} et de SO^{Mg} , en supposant que ce dernier pourrait également être utilisé comme sel neutre dans le tannage.

Dans nos essais sur l'indice de floculation, nous avons démontré que les chlorures diminuent légèrement l'indice de floculation, tandis que les sulfates agissent en sens inverse, en stabilisant une solution basique de sulfate d'aluminium.

Nous avons également constaté, dans nos essais sur l'acidité des solutions de sulfate d'aluminium, que le PH d'une telle solution augmente par addition des sulfates, et diminue par addition des chlorures à la solution.

Il est à noter que, dans le cas de tannage au chrome, les électrolytes neutres, notamment les chlorures et les sulfates, diminuent la quantité d'oxyde de chrome fixé par la peau (Wilson et Gallun) (58).

Nous discuterons ces phénomènes observés dans le tannage à l'alun, en détail, comme conclusions des résultats que nous avons obtenu.

Influence du chlorure de sodium sur le tannage à l'alun

Nous étudierons d'abord l'influence de NaCl sur le tannage au moyen des solutions *normales*, et ensuite dans le cas des solutions *basiques*.

Solutions normales de sulfate d'aluminium.

Nous avons effectué une série de huit essais, dans des conditions résumées par le tableau XXVI. Les quantités ajoutées en NaCl variaient de 0 — 100 moles NaCl par 1 mol $(\text{SO}^{\text{Al}})^{\text{Al}}$.

TABLEAU XXVI

N ^o d'essai	Durée du tannage en heures	Poids de peau sèche introduite	Moles Na Cl par 1 mol (SO ₄) ³ Al ²	Composition du bain de tannage				
				gr Al ² O ₃	gr SO ₄ (acidité)	gr Na Cl	Basicité en %	Volume total cm ³
1	24	6,92	0	0,789	2,220	0	0	150
2	24	6,0	5	0,789	2,220	2,25	0	150
3	24	6,0	10	0,789	2,220	4,50	0	150
4	24	6,0	20	0,789	2,220	9,00	0	150
5	24	6,0	30	0,789	2,220	13,50	0	150
6	24	6,0	50	0,789	2,220	22,50	0	150
7	24	6,0	75	0,789	2,220	33,75	0	150
8	24	6,0	100	0,789	2,220	45,00	0	150

Après tannage, les peaux étaient retirées et séchées à l'air. L'échantillon N^o 5 présentait le meilleur aspect, au point de vue souplesse et tannage. Les échantillons 4 et 6 montraient aussi l'aspect et les propriétés caractéristiques des cuirs mégis, tandis que les échantillons 1, 2 et 3 séchaient cornés. Les N^{os} 7 et 8 avaient une fleur grossière, à la surface de laquelle le sel marin avait cristallisé.

L'analyse des bains résiduaire a donné les résultats suivants, consignés dans les tableaux XXVII et XXVIII.

TABLEAU XXVII

N ^o d'essai	Composition du bain résiduaire			
	gr Al ² O ₃	Acidité (gr SO ₄)	Basicité en %	P _H
1	0,652	1,632	11,1	—
2	0,710	1,945	2,7	2,8
3	0,710	1,895	5,0	2,9
4	0,740	1,895	9,0	3,0
5	0,740	1,895	9,0	3,0
6	0,740	1,895	9,0	2,7
7	0,740	1,895	9,0	2,4
8	0,740	1,895	9,0	2,0

TABLEAU XXVIII

No d'essai	Absorbé par la peau		Basicité sur fibre	Absorbé par 100 gr. de peau sèche	
	gr Al^2O^3	gr SO^4	en %	gr Cr^2O^3	gr SO^4
1	0,137	0,588	— 54	1,27	8,51
2	0,079	0,375	— 68	1,31	6,25
3	0,079	0,325	— 46	1,31	5,42
4	0,049	0,325	— 135	0,82	5,42
5	0,049	0,325	— 135	0,82	5,42
6	0,049	0,325	— 135	0,82	5,42
7	0,049	0,325	— 135	0,82	5,42
8	0,049	0,325	— 135	0,82	5,42

De ces résultats, on peut conclure que :

1) La quantité de Al^2O^3 fixée par la peau, en présence de sel dans le bain de tannage, est moins élevée qu'en absence de sel. A partir d'une certaine concentration en NaCl (9 gr. dans 150 cm^3 dans notre cas) la quantité de Al^2O^3 fixée par la peau reste constante, même si on sature la solution avec de NaCl .

2) L'influence de NaCl sur la fixation de l'acide par la peau est de même nature. A partir d'une certaine concentration en sel, la quantité d'acide retenue par la peau ne varie plus avec la concentration croissante en sel ajouté au bain de tannage. Ce fait a été d'ailleurs constaté par Procter (59) pour le bain de picklage : SO^4H^2 — NaCl . Ceci est une nouvelle preuve en faveur de l'analogie du tannage à l'alun (solution *normale*) avec le picklage à SO^4H^2 et NaCl . Il est intéressant de noter que le PH des solutions employées était très variable (Tableau XXVII) et que cette différence dans la concentration en ions H n'a pas influencé la fixation de l'acide par la peau.

3) La quantité d'oxyde d'aluminium fixée par la peau est dans ce cas extrêmement faible.

Pour vérifier nos chiffres d'analyse, nous avons dosé, dans les échantillons 5 et 6, l'oxyde d'aluminium et nous avons trouvé que les chiffres ainsi établis coïncidaient bien avec ceux contenus dans le Tableau XXVIII.

La quantité de NaCl retenu dans la peau était respectivement pour les échantillons 5 et 6, de 8,19 % et de 11,59 %.

Solutions de sulfate d'aluminium basiques.

Dans cette série, nous avons préparé six essais, en utilisant des solutions basiques (de basicité 34,2 %) et en ajoutant à nos liqueurs de tannage des quantités croissantes en NaCl. En outre, ces liqueurs contenaient chacune 0,937 gr. de SO^4Na^2 , provenant de la neutralisation.

Les conditions expérimentales sont consignées dans le Tableau XXIX.

TABLEAU XXIX

N ^o l'essai	Durée du tannage en heures	Poids de peau sèche introduite	Moles Na Cl par 1 mol (SO^4) ³ Al ²	Composition du bain de tannage			
				gr Al ² O ³	Acidité gr SO ⁴	gr Na Cl	Volume total cm ³
1	24	6,6	0	0,789	1,587	0	150
2	24	6,0	10	0,789	1,587	4,50	150
3	24	6,0	20	0,789	1,587	9,00	150
4	24	6,0	30	0,789	1,587	13,50	150
5	24	6,0	50	0,789	1,587	22,50	150
6	24	6,0	75	0,789	1,584	33,75	150

Les cuirs ainsi obtenus étaient beaucoup plus pleins que les échantillons de la série précédente. N^{os} 3 et 4 se présentaient comme les plus souples. N^{os} 5 et 6

avaient une fleur grossière, provoquée par la cristallisation de NaCl sur la surface du cuir.

L'analyse des bains résiduaire a donné les résultats exposés dans les Tableaux XXX et XXXI.

TABLEAU XXX

No d'essai	Composition du bain résiduaire		
	gr Al ² O ³	Acidité (gr SO ⁴)	Basidité en %
1	0,526	1,130	26,7
2	0,530	1,175	21,3
3	0,530	1,175	21,3
4	0,525	1,175	20,6
9	0,525	1,172	20,6
5	0,525	1,175	20,6

TABLEAU XXXI

No d'essai	Absorbé par la peau		Basidité du sel absorbé en %	Absorbé par 100 gr. de peau sèche	
	gr Al ² O ³	gr SO ⁴		gr Al ² O ³	gr SO ⁴
1	0,263	0,457	38,3	3,98	6,92
2	0,259	0,412	43,5	5,32	6,87
3	0,259	0,412	43,5	4,32	6,87
4	0,264	0,412	44,6	4,40	6,87
5	0,264	0,412	44,6	4,40	6,87
6	0,264	0,412	44,6	4,40	6,87

Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

1) Le sel marin, mis en présence d'une solution *basique*, augmente légèrement la quantité d'oxyde d'aluminium fixée par la peau.

Nous avons vu, dans la série précédente, que NaCl diminue le taux de Al²O³ fixé dans une solution *normale*. Son effet dans le cas des solutions basiques est donc diamétralement opposé.

Ceci est certainement dû au fait que NaCl diminue l'indice de floculation d'une solution basique de sulfate d'aluminium, comme nous l'avons décrit dans

les chapitres traitant l'indice de floculation. La diminution de l'indice de floculation peut être considérée comme une légère augmentation de la basicité de la liqueur, dont la conséquence doit être un tannage plus accentué.

2) La quantité d'acide fixée par la peau est, comme dans le cas des solutions normales, constante et indépendante de la concentration en sel.

3) La fixation absolue en Al_2O_3 est beaucoup plus élevée (à peu près 5 fois plus grande) que dans le cas des solutions normales.

Influence du sulfate de sodium sur le tannage à l'alun

Nous avons effectué deux séries d'essais, dans les mêmes conditions que pour nos expériences précédentes, en étudiant l'influence de SO_4Na^2 dans des solutions normales et puis basiques de sulfate d'aluminium.

Solutions normales de sulfate d'aluminium.

Sept essais ont été effectués, dans des conditions exprimées par le Tableau XXXII.

TABLEAU XXXII

N° essai	Durée du tannage en heures	Poids de peau sèche introduite	Moles		Composition du bain de tannage			
			SO_4Na^2	$10H_2O$	acidité	$grSO_4Na^2$	$grSO_4Na^2$	
			par		(gr SO_4)	$10H_2O$		
			1 mol (SO_4) ³	Al^2	$grAl^2O_3$			
1	24	6,0	—		0,789	2,220	—	—
2	24	6,0	5,0		0,789	2,220	3,40	1,37
3	24	6,0	10,0		0,789	2,220	6,20	2,74
4	24	6,0	15,0		0,789	2,220	9,30	4,11
5	24	6,0	20,0		0,789	2,220	12,40	5,48
6	24	6,0	40,0		0,789	2,220	24,80	10,96
7	24	6,0	60,0		0,789	2,220	37,20	21,92

Basicité = 0; volume total = 150 cm³.

Au point de vue souplesse et douceur de la fleur, les échantillons 3 et 4 se présentaient les mieux. Les N^{os} 5, 6 et 7 avaient une fleur grossière par suite de la cristallisation du $\text{SO}'\text{Na}^2$ sur fleur.

Les résultats analytiques sont consignés dans les Tableaux XXXIII et XXXIV.

TABLEAU XXXIII

No d'essai	Composition du bain résiduaire		
	gr $\text{Al}^2 \text{O}^3$	Acidité (gr SO^4)	Basicité en %
1	0,656	1,703	7,8
2	0,656	1,775	3,8
3	0,665	1,850	1,3
4	0,665	1,850	1,3
5	0,665	1,850	1,3
6	0,695	1,895	3,2
7	0,715	1,895	5,8

TABLEAU XXXIV

No d'essai	Absorbé par la peau		Basicité du sel absorbé en %	Absorbé pour 100 gr. de peau sèche	
	gr $\text{Al}^2 \text{O}^3$	gr SO^4		gr $\text{Al}^2 \text{O}^3$	gr SO^4
1	0,133	0,517	— 38	2,22	8,62
2	0,133	0,445	— 19	2,22	7,42
3	0,124	0,370	— 6	2,06	6,17
4	0,124	0,370	— 6	2,06	6,17
5	0,124	0,370	— 6	2,06	6,17
6	0,094	0,325	— 22,5	1,56	5,42
7	0,074	0,325	— 55	1,23	5,42

De ces chiffres, il résulte :

1) Que la quantité de Al^2O^3 fixée par la peau diminue, si on augmente la quantité de $\text{SO}'\text{Na}^2$ ajoutée au bain de tannage.

2) Les quantités absolues d' Al^2O^3 fixée par la peau sont supérieures, en présence de $\text{SO}'\text{Na}^2$, à celles fixées en présence de NaCl .

3) La fixation d'acide par la substance dermique est invariable et indépendante de l'anion du sel ajouté. Elle a été, dans le cas de NaCl, comme dans le cas de SO^4Na^2 , de 5,42 % SO^4 , même pour de fortes concentrations de ces sels dans le bain de tannage.

Solutions basiques de sulfate d'aluminium.

Les conditions expérimentales sont consignées dans le Tableau XXXV.

TABLEAU XXXV

essai	Durée du tannage en heures	Poids de peau sèche	Moles SO^4Na^2 10 H_2O par 1 mol. $(\text{SO}^4)_3\text{Al}_2$		Composition du bain de tannage		
				gr Al_2O_3	Acidité gr SO^4	gr SO^4Na^2 10 H_2O	gr SO^4Na^2
	24	6,0	—	0,789	1,587	—	—
	24	6,0	10	0,789	1,587	6,20	2,74
	24	6,0	20	0,789	1,587	12,40	5,48
	24	6,0	40	0,789	1,587	24,80	10,96
	24	6,0	60	0,789	1,587	37,20	21,92

Basicité = 34,2 %. Volume total = 150 cm^3 .

En outre, chaque essai contenait 0,937 gr. de SO^4Na^2 , provenant de la neutralisation avec du CO^3Na^2 .

Les cuirs obtenus dans cette série d'essais avaient le même aspect que les échantillons analogues, tannés avec une solution basique en présence de NaCl.

L'analyse a fourni les résultats suivants, exprimés dans les Tableaux XXXVI et XXXVII.

TABLEAU XXXVI

No d'essai	Composition du bain résiduaire		
	gr Al_2O_3	Acidité gr SO^4	Basicité en %
1	0,520	1,130	33,2
2	0,520	1,155	21,0
3	0,520	1,175	19,8
4	0,530	1,200	19,6
5	0,535	1,245	17,3

TABLEAU XXXVII

N° d'essai	Absorbé par la peau		Basicité sur fibre en %	Absorbé pour 100 gr. de peau sèche	
	gr Al ² O ³	gr SO ⁴		gr Al ² O ³	gr SO ⁴
1	0,269	0,457	39,7	4,49	7,61
2	0,269	0,432	43,0	4,49	7,20
3	0,269	0,412	45,6	4,49	6,87
4	0,259	0,387	47,0	4,32	6,45
5	0,254	0,342	52,0	4,23	5,69

Ces résultats montrent que la présence de SO⁴Na² dans des solutions basiques de sulfate d'aluminium n'influence pas notablement le taux d'oxyde d'aluminium fixé par la peau.

La fixation de l'acide n'est pas aussi régulière que dans le cas de l'addition de NaCl. Elle tend plutôt à diminuer, quand la concentration en SO⁴Na² augmente.

L'emploi du SO⁴Na², en remplacement du NaCl, ne présente donc théoriquement aucun inconvénient et les résultats obtenus avec le SO⁴Na², dans des solutions normales comme dans des solutions basiques, sont *pratiquement* identiques à ceux constatés en employant NaCl comme sel neutre, ajouté au bain de tannage.

Influence du sulfate de magnésie sur le tannage à l'alun

Le sulfate de magnésie est un produit relativement bon marché. Comme sel neutre, facilement soluble, il pourrait peut-être rendre service dans le tannage à l'alun, à la place de NaCl, généralement employé.

Nous avons étudié l'influence de SO⁴Mg sur le tan-

nage, d'abord dans des solutions normales, et ensuite dans des solutions basiques de sulfate d'aluminium.

Dans ces expériences, nous n'avons dosé que l'oxyde d'aluminium dans les bains résiduaire de tannage, étant donné que le titrage de l'acidité, au moyen de la soude, en présence de SO_4Mg , présentait certaines difficultés. La formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, base faible, trouble le virage de l'indicateur, notamment de la phénolphthaléine, que nous avons été obligés d'employer.

Solutions de sulfate d'aluminium normales.

Les conditions, dans lesquelles nous avons opéré, sont exprimées dans le Tableau XXXVIII.

TABLEAU XXXVIII

No essai	Poids de peau sèche introduite	Moles $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par 1 mol $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$	Composition du bain de tannage			
			gr Al_2O_3	gr SO_4 Acidité	gr $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	gr SO_4Mg
1	6,92	0	0,789	2,220	0	0
2	6,0	10	0,789	2,220	4,75	2,38
3	6,0	20	0,789	2,220	9,50	4,76
4	6,0	30	0,789	2,220	14,25	7,14
5	6,0	40	0,789	2,220	19,00	9,52
6	6,0	60	0,789	2,220	28,50	14,28

Durée de tannage = 24 heures.

Volume total des bains = 150 cm^3 .

Basicité des bains = 0.

Les échantillons N^{os} 2, 3 et 4 étaient parfaitement tannés, très fermes, moins souples que les échantillons analogues tannés en présence de NaCl ou de SO_4Na^2 .

L'analyse des bains résiduaire donnait les résultats suivants, consignés dans le Tableau XXXIX.

TABLEAU XXXIX

N ^o d'essai	gr SO ⁴ Mg. 7 H ² O introduit avant tannage	gr Al ² O ³ dans le bain résiduaire	gr Al ² O ³ dans la peau	gr Al ² O ³ absorbés par 100 gr. de peau sèche
1	0	0,653	0,136	1,97
2	4,75	0,700	0,089	0,48
3	9,50	0,735	0,054	0,91
4	14,25	0,735	0,054	0,90
5	19,00	0,740	0,049	0,82
6	28,50	0,755	0,034	0,57

On voit, d'après ces résultats, que la quantité de Al²O³ fixée par la peau est d'autant plus faible, que la quantité de SO⁴Mg introduite est plus grande. Le sulfate de magnésie diminue donc la fixation de Al²O³ par la peau, d'une façon plus accentuée que ne le fait NaCl.

En jugeant selon leur aspect les échantillons de cuir ainsi obtenus, nous avons été amenés à conclure que l'application de SO⁴Mg dans le tannage à l'alun conduit à des cuirs manquant de souplesse. L'emploi de ce sel n'est donc pas recommandé en mégisserie. Il est possible que cet emploi ne soit pas désavantageux dans la fabrication des cuirs devant présenter une certaine fermeté tels que les cuirs hongroyés.

Solution basique de sulfate d'aluminium.

Les conditions expérimentales de cette série sont consignées dans le Tableau XL.

TABLEAU XL

N ^o d'essai	Moles SO ⁴ Mg. 7 H ² O par 1 mol (SO ⁴) ³ Al ²	Composition du bain de tannage			
		gr Al ² O ³	gr SO ⁴ (acidité)	gr SO ⁴ Mg. 7 H ² O	gr SO ⁴ mg
1	0	0,789	1,587	0	0
2	10	0,789	1,587	4,75	2,32
3	20	0,789	1,587	9,50	4,76
4	30	0,789	1,587	14,25	7,14
5	40	0,789	1,587	19,00	9,52
6	60	0,789	1,587	28,50	14,28

Durée de tannage = 24 heures.

Poids de peau sèche introduite = 6,0 gr.

Volume total des bains = 150 cm³.

Basicité des bains = 34,2 %.

En outre, chaque bain contenait 0,937 gr. SO^4Na^2 , provenant de la neutralisation avec du CO^3Na^2 .

Les cuirs tannés dans ces liqueurs étaient très fermes, très durs, mais pas cornés. Ils n'avaient pas la souplesse des échantillons tannés avec une solution basique, en présence de NaCl.

L'analyse des bains résiduaires nous a fourni les résultats suivants, consignés dans le Tableau XLI.

TABLEAU XLI

No d'essai	gr $\text{SO}^4 \text{Mg} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ introduit avant tannage	gr $\text{Al}^2 \text{O}^3$ dans le bain résiduaire	gr $\text{Al}^2 \text{O}^3$ dans la peau	gr $\text{Al}^2 \text{O}^3$ absorbés par 100 gr. de peau sèche
1	—	0,535	0,254	4,30
2	4,75	0,535	0,254	4,30
3	9,50	0,550	0,239	3,99
4	14,25	0,550	0,239	3,99
5	19,00	0,600	0,189	3,15
6	28,50	0,615	0,174	2,90

Pour examiner, s'il se produit une fixation irréversible de MgO, nous avons opéré de la manière suivante :

Un morceau de cuir, provenant de l'échantillon N° 3, après séchage, a été lavé 24 heures à l'eau courante, pour éliminer le sulfate de magnésie contenu dans la peau. Ensuite, nous avons calciné le cuir ainsi préparé, et nous avons dosé, dans les cendres, la magnésie par précipitation du phosphate ammoniacomagnésien et transformation en $\text{P}^3\text{O}^5\text{Mg}^2$.

La teneur en magnésie était de 0,14 parties de MgO par 100 parties de cuir sec.

Le cuir tanné à l'alun, en présence de SO^4Mg , ne

fixe donc pratiquement pas de quantités appréciables de magnésie.

Les chiffres du Tableau XLI nous indiquent que la fixation de Al^2O^3 par la peau diminue, lorsqu'on ajoute des quantités croissantes en SO^*Mg au bain de tannage. Cette diminution est légère, pour des concentrations moyennes, mais remarquable pour des concentrations élevées.

L'hydrolyse de la peau dans les bains de tannage

Dans nos études sur l'influence du temps sur le tannage à l'alun, nous avons remarqué que les solutions normales de sulfate d'aluminium hydrolysent fortement la peau, lorsqu'on n'ajoute pas de sels neutres pour réprimer le gonflement. Cette hydrolyse, accompagnée par une gélatinisation de la substance dermique, est due à l'action de l'acide sulfurique libre contenu dans la liqueur.

Si l'on ajoute un sel neutre au bain de tannage, le gonflement sera réprimé, et on obtiendra l'effet du *picklage*. On sait qu'au cours de cette opération l'hydrolyse de la peau est faible.

Nous avons voulu voir, si cette hydrolyse se produit dans des solutions basiques, auxquelles on n'ajoute pas de sel. Comme nous le verrons, l'effet du tannage et la fixation de quantités notables d'aluminium dans les solutions basiques n'empêche pas l'hydrolyse, bien que celle-ci soit naturellement d'autant plus faible que la basicité du bain employé était plus élevée.

Pour cela, nous avons dosé l'azote libéré dans des bains de tannage provenant de la série d'essais, dans laquelle nous avons laissé agir, sur la peau en tripe, des solutions de basicité croissante, sans additions de

sel. L'azote a été dosé par la méthode de Kjehldal.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XLII.

TABLEAU XLII

N ^o d'essai	Basicité du bain		gr Al ² O ³ fixés par 100 gr. de peau sèche	Dissous par 100 gr. de peau sèche		Durée de tannage en heures
	avant tannage	après tannage		gr N	gr. de peau	
1	11,4	13,7	2,52	0,038	3,28	24
2	22,8	16,0	3,50	0,021	1,79	24
3	34,2	26,7	3,98	0,010	0,89	24
4	45,6	28,4	5,12	0,007	0,59	24

L'hydrolyse dans les solutions basiques, en l'absence de sel, diminue avec l'accroissement de la basicité. Elle reste cependant toujours notable, même dans le cas des solutions très basiques. Le tannage à l'alun provoque donc la formation d'un cuir dont la résistance à l'action hydrolysante des acides est très faible.

La réversibilité du tannage à l'alun

Un des caractères, d'ailleurs peu désirable, du cuir tanné à l'alun, est sa très faible résistance à l'action de l'eau. Généralement, un cuir est d'autant plus résistant à l'action de l'eau, que la réversibilité de son tannage est moins accentuée.

Le cuir au chrome, résistant à l'eau bouillante, ne perd pas de quantités appréciables en Cr²O³ quand il est traité par l'eau.

Au contraire, le cuir tanné à l'alun et plongé dans l'eau se détanne relativement vite et se retransforme

en peau en tripe. Ce phénomène s'accompagne d'un gonflement, provoqué par l'acide mis en liberté.

Un des principaux facteurs qui déterminent la plus ou moins grande réversibilité du tannage à l'alun est *le vieillissement du cuir*. Nous avons mentionné que dans la pratique industrielle, le cuir une fois séché est laissé en repos pendant de longues semaines, pour que la fixation de Al^3O^3 dans la peau devienne plus irréversible.

L'influence du temps sur la réversibilité du tannage à l'alun est pratiquement trop connue, pour qu'il soit nécessaire de faire une étude détaillée de cette question. D'autre part, l'influence d'autres facteurs tels que la basicité, les sels neutres, etc., sur la réversibilité du tannage, présentent un certain intérêt.

Pour étudier cette question, nous avons opéré de la façon suivante :

Des morceaux de cuir, provenant de nos essais de tannage déjà décrits, d'un poids et d'une humidité connus, ont été traités avec une quantité définie d'eau distillée, en agitant pendant 24 heures. On a ensuite analysé la solution, en dosant Al^3O^3 éliminé du cuir et l'acidité mise en liberté. La teneur en Al^3O^3 et en SO^4 de chaque échantillon étant connue, on a calculé les taux respectifs de Al^3O^3 et de SO^4 dissous par l'eau, pour 100 parties de Al^3O^3 et SO^4 contenus primitivement dans le cuir.

Par un simple lavage, avec 150 cm³ d'eau, pendant 24 heures, comme nous l'avons effectué, on n'élimine pas complètement les matières lavables du cuir, mais

nous avons jugé suffisant de doser les quantités ainsi libérées, pour avoir des chiffres comparables relativement à la résistance des échantillons en question contre l'action de l'eau.

Nos résultats sont consignés dans le Tableau XLIII.

TABLEAU XLIII

Cuir tanné dans une		Éliminé par lavage par 100 p. contenu dans le cuir	
solution	en présence de	p. Al_2O_3	p. SO_4 (acidité)
normale	Na Cl	65,7	50,8
normale plus concentrée	Na Cl	69,7	48,6
normale	$SO_4 Na^2$	58,6	37,8
normale	$SO_4 Mg$	87,2	pas de dosage
basique	sans sel	47,3	41,7
basique	Na Cl	44,3	51,0
basique	$SO_4 Na^2$	44,4	38,8
basique	$SO_4 Na^2$	28,2	pas de dosage

De ces chiffres, il résulte :

1) Que les cuirs tannés avec des solutions normales de sulfate d'aluminium résistent beaucoup moins à l'action de l'eau que les cuirs tannés dans des solutions basiques.

2) Que la présence de SO^+Na^+ dans le cuir augmente et que celle de SO^+Mg diminue la résistance à l'action dissolvante de l'eau.

3) Toutefois, le cuir tanné à l'alun, mis en contact suffisamment prolongé avec de l'eau, se détanne plus ou moins, par la mise en liberté des sels d'aluminium, solubles à l'eau, et d'acide, libéré par hydrolyse de ces sels.

Neutralisation du cuir tanné à l'alun

Dans le cas du tannage au chrome, la neutralisa-

tion du cuir tanné est une opération d'une grande importance. Si l'on ne neutralisait pas la plus grande partie de l'acide contenu dans le cuir après tannage, on aurait de graves difficultés dans l'application de la nourriture, de la teinture, etc. D'autre part, le cuir trop acide présenterait de graves défauts pour son utilisation pratique. Le cuir au chrome présentait ces défauts au début de sa fabrication et de son introduction sur le marché américain (Lamb).

Dans le cas du cuir tanné à l'alun, l'opération de la neutralisation n'est pas nécessaire, et on la néglige, dans la plupart des cas, complètement.

Nous avons noté que le tannage à l'alun ressemble de beaucoup à un *picklage* ordinaire, avec de SO_3H et de NaCl . Si l'on neutralise le cuir à l'alun, on fait en même temps un *dépicklage*, en éliminant la plus grande partie de sel contenu dans le cuir. Or, le *dépicklage*, dans ce cas, équivaut à un *détannage*.

Dans la pratique industrielle, on évite de remouiller la peau une fois tannée à l'alun et séchée, étant donné que ce cuir ne résiste pas bien à l'action de l'eau. La neutralisation dans un bain long, renfermant un alcali faible, comme dans le cas du tannage au chrome, serait donc impraticable pour le cuir mégis.

D'autre part, l'acidité du cuir tanné à l'alun, quoique très élevée (6-8 % SO_3H) n'est pas nuisible au cuir, comme nous l'avons remarqué. Si on voulait neutraliser cette acidité, sans détanner le cuir, il faudrait le faire dans un bain renfermant une quantité suffisante de sel, pour que ce constituant essentiel du cuir à l'alun ne soit pas éliminé de la peau.

B. Levin, dans un brevet anglais (N° 117, 941), recommande l'emploi de pyrophosphate de soude, comme agent de neutralisation. O. Röhm a breveté (Brevet Suisse N° 77935) l'emploi des formiates et des acétates d'alcalis pour le même but.

L. Meunier et P. Chambard ont montré (2) que l'acidité du cuir au chrome se trouve dans le cuir tanné sous une forme ionogène, c'est-à-dire peut-être intégralement neutralisé, lorsqu'on met le cuir en présence d'une solution alcaline, de concentration convenable.

Nous avons posé la question de savoir si l'acide contenu dans le cuir à l'alun se trouve aussi sous une forme libre.

Pour cela, nous avons effectué les essais suivants :

On a tanné, au sulfate d'aluminium basique, 4 échantillons de 20 gr. de peau en tripe, correspondant chacun à 6,0 gr. de peau sèche. L'analyse a montré qu'ils renfermaient, après tannage et un léger rinçage, chacun

0,271 gr. Al^3O^3 et 0,483 gr. SO^4 .

Ils ont été respectivement neutralisés par 150 cm³ de solution renfermant :

1) 0,422 gr. CO^3NaH , quantité correspondant à la moitié de SO^4 .

2) 0,634 gr. CO^3NaH , quantité correspondant aux $\frac{3}{4}$ de SO^4 .

3) 0,845 gr. CO^3NaH , quantité correspondant à la totalité de SO^4 .

4) 1,2675 gr. CO^3NaH , quantité correspondant à un excès vis-à-vis de SO^4 .

La durée de neutralisation était de 24 heures. Dans les bains résiduaire on a dosé l'acidité par titrage, d'une part, et Al_2O_3 , d'autre part.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XLIV.

TABLEAU XLIV

N° d'essai	avant neutralisation		après neutralisation		
	gr SO_4 dans la peau	$NaHCO_3$ additionné par rapport de SO_4	gr SO_4 dans la peau	SO_4 neutralisé par 100 parties de SO_4 contenues dans la peau	Al_2O_3 éliminé par 100 p. de Al_2O_3 contenues dans la peau
1	0,483	1/2 : 1	0,251	47,2	8,72
2	0,483	3/4 : 1	0,122	74,7	7,37
3	0,483	1 : 1	0,013	97,3	6,45
4	0,483	1,5 : 1	0,000	100,0	9,14

Tous les échantillons neutralisés sèchent durs et cornés.

Les résultats exposés permettent de tirer les conclusions suivantes :

1) L'acide se trouvant dans un cuir tanné à l'alun est sous une forme *ionogène*, et peut intégralement être neutralisé par un alcali. La neutralisation se fait quantitativement, suivant la quantité d'alcali employée.

Nous avons constaté, d'autre part, que si on augmente la quantité de Al_2O_3 fixée par la peau, par augmentation de la concentration ou de la basicité du bain de tannage, il se produit une fixation plus élevée en acide. De cela, nous avons conclu que la peau fixe un sel basique de sulfate d'aluminium. Il semble donc que le sel basique une fois fixé, il est possible d'éliminer les constituants acides de ce sel, par neutralisa-

tion, l'oxyde d'aluminium restant presque inattaqué dans la peau.

Ce fait concorde exactement avec celui constaté par Meunier et Chambard pour le chrome.

2) La réversibilité du tannage à l'alun dans une solution de neutralisation est moins accentuée que dans de l'eau pure.

Température de rétrécissement du cuir à l'alun

G. Powarnin et N. Aggeew, dans un travail très complet (60) ont démontré que la *température de rétrécissement* des échantillons pris dans les peaux et les cuirs, aux différents stades de la fabrication, peut être considérée comme une mesure du degré de tannage. Ils ont prélevé une mince tranche (de 3 $\frac{m}{m}$ d'épaisseur) de peau ou de cuir à étudier, ils l'ont attaché à un thermomètre et plongé dans l'eau, dont la température a été progressivement augmentée. A une certaine température, la tranche mince se rétracte et se courbe subitement, indiquant que le cuir ne résiste plus à l'action de l'eau à cette température.

D'une manière analogue, C. Schiaparelli et L. Carreggio ont étudié la *température de gélatinisation* des cuirs provenant de divers tannages (61). Ils ont trouvé, par exemple, qu'un cuir tanné à l'alun normal, avait un *Tg* (température de gélatinisation) de 60° C., tandis qu'un cuir tanné au sulfate d'aluminium basique montrait un *Tg* de 70° C.

Pour étudier la résistance des cuirs à l'alun, tannés dans des conditions déjà décrites, à l'action de l'eau chaude, nous avons adopté le mode de travail de Powarnin (l. c.).

Nous avons déterminé la température de rétrécissement de nos cuirs, provenant de nos tannages, et nous donnons les résultats obtenus dans le Tableau suivant :

TABLEAU XLV

Nature de l'échantillon étudié		Température de rétrécissement C°
Peau en tripe		43
Peau picklée à $\text{SO}_4 \text{H}^2 + \text{NaCl}$		46
pendant 24 heures	Peau tannée à $(\text{SO}_4)^3 \text{Al}^2$ normal sans sel..	46
	— — — avec du sel	47
	— — — basique sans sel.	70
	— — — avec du sel	65
	Peau tannée à $(\text{SO}_4)^3 \text{Al}^2$ normal, concentré avec du scl.	53
	Peau tannée à $(\text{SO}_4)^3 \text{Al}^2$ normal sans sel, pendant 4 heures	42
	— 8 —	51
	— 24 —	46
	— 48 —	44
	— 96 —	42
Peau tannée à $(\text{SO}_4)^3 \text{Al}^2$ normal avec peu de sel.		44
— — — avec beaucoup —		52
Peau tannée à $(\text{SO}_4)^3 \text{Al}^2$ normal avec de $\text{SO}_4 \text{Na}^2$		48
— — — basique —		68
— — — normal avec $\text{SO}_4 \text{Mg}$...		45
— — — basique —		67
— — — neutralisée à moitié ..		74
— — — — à $3/4$...		76
— — — — à la totalité.		76
— — — surneutralisée..		70

En regardant ces chiffres, on constate que les températures de rétrécissement caractérisent bien les cuirs, relativement à leur degré de tannage. Ainsi, le cuir tanné au sulfate d'aluminium normal s'altère

à une température de 47°C., tandis que le cuir tanné dans les mêmes conditions avec une solution basique, résiste à l'action de l'eau jusqu'à 70°C.

Une peau picklée à SO_4H^2 et NaCl possède la même température de rétrécissement (47°) qu'un cuir tanné à l'alun normal, en présence de sel. Voici une nouvelle analogie entre le tannage à l'alun et le picklage.

A ce sujet, nous voulons noter qu'un cuir au chrome, convenablement tanné, résiste parfaitement à l'action de l'eau bouillante. Le cuir à l'alun est donc à ce point de vue très inférieur au cuir au chrome.

Comme on le voit, d'après les chiffres du tableau ci-joint, les cuirs neutralisés sont plus résistants à l'action de l'eau que les cuirs non neutralisés.

III. - Tannage mixte à l'alun et au chrome

Le cuir au chrome possède une nature très élastique, résiste à la traction et, en particulier, à l'action de l'eau.

Le cuir à l'alun est extrêmement souple, d'un toucher doux, d'une couleur blanche, mais ne résiste pas à la traction et se détanne au contact de l'eau.

Lorsqu'on désire obtenir un produit, présentant à la fois souplesse et élasticité, douceur et résistance, on cherche à réunir ces qualités bien différentes par un tannage mixte à l'alun et au chrome.

On emploie, par exemple, dans la fabrication des cuirs au chrome, destinés aux chaussures fines, l'alun,

pour assouplir le cuir et obtenir une fleur plus douce.

D'autre part, les cuirs mégis, destinés à la ganterie, sont souvent retannés au chrome, dans le but d'augmenter la résistance à l'action de l'eau.

Le tannage mixte à l'alun et au chrome peut être effectué en deux opérations distinctes ou bien dans un seul bain réunissant les deux constituants essentiels, l'aluminium et le chrome.

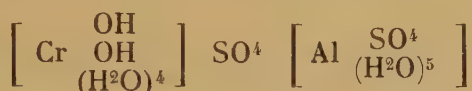
Nous avons étudié ces deux modes de tannage. Nous devons mentionner d'abord en quelques mots l'influence de divers mélanges de sulfate d'aluminium et de sulfate de chrome sur l'indice de floculation.

L'indice de floculation des solutions mixtes de sulfate d'aluminium et de sulfate chromique.

D'après K.-H. Gustavson (62), l'indice de floculation d'une liqueur basique de chrome, additionnée d'une solution de sulfate d'aluminium, est plus élevé que la somme des indices de floculation des deux solutions mesurées à part. Nous reproduisons les chiffres de Gustavson :

Composition de la liqueur	Indices de floculation				
	imméd.	après 1 jour	2 jours	3 jours	3 sem.
10 cm ³ N/10 sulfate d'aluminium + 10 cm ³ H ₂ O	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8
10 — sulfate de chrome basique (basicité 10%, 5 gr. Cr ₂ O ₃ par l.) + 10 cm ³ H ₂ O	7,0	7,2	7,3	7,2	6,9
10 cm ³ sulfate d'alum. + 10 cm ³ sulf. de chrome	10,0	11,8	11,8	11,0	10,8
10 cm ³ N/10 (SO ₄) ₃ Al ₂ + 10 cm ³ H ₂ O	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8
10 — sulfate chromique basique (basicité 25 %, 10 gr. Cr ₂ O ₃ par l.) + 10 cm ³ H ₂ O	7,8	8,4	8,5	8,7	8,7
10 cm ³ (SO ₄) ₃ Al ₂ + 10 cm ³ sulf. chromique bas.	11,6	11,6	12,9	11,6	—

Gustavson prétend que l'augmentation de l'indice de floculation dans une liqueur contenant à la fois du sulfate d'aluminium et du sulfate chromique est due à la formation d'un complexe, qui, pour la basicité 33 %, *pourrait* avoir la formule suivante :



Ce sel posséderait un caractère plus basique que celui correspondant à 33 % de basicité et devrait avoir un pouvoir tannant plus accusé.

Des essais faits dans des conditions industrielles ont montré qu'une liqueur de chrome (basicité 40 %), additionnée d'une quantité de sulfate d'aluminium, dans la proportion de $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \text{Al}^2\text{O}^3 = 5 : 1$, possédait un coefficient d'utilisation de 74 %, tandis que la même liqueur de chrome, sans addition de sulfate d'aluminium, ne possédait que 62 %.

Il nous semblait opportun de vérifier les affirmations de Gustavson qui présentent un grand intérêt tant au point de vue scientifique qu'au point de vue pratique, mais, comme nous le verrons plus tard, nos résultats n'ont pas pu confirmer les observations du dit auteur.

Nous avons préparé une solution d'alun de chrome violette et une solution d'alun ordinaire, renfermant respectivement 1,172 gr. Cr^2O^3 et 0,788 gr. Al^2O^3 par litre. L'indice de floculation a été mesuré par titrage avec de $\text{N}/10\text{—CO}^3\text{Na}^2$. Les résultats sont consignés dans le Tableau XLVI.

TABLEAU XLVI

Composition de la liqueur	Indice de floculation cm ³ N/10 — CO ³ Na ²	
	trouvé	calculé
10 cm ³ d'alun + 10 cm ³ H ² O	1,2	—
10 — d'alun de chrome + 10 cm ³ H ² O	2,7	—
10 — d'alun + 10 cm ³ d'alun de chrome	3,8	3,9
10 — d'alun + 5 cm ³ d'al. de chr. + 5 cm ³ H ² O	2,5	2,55
5 — d'alun + 10 — — — + 5 —	3,2	3,3
5 — d'alun + 5 — — — + 10 —	1,9	1,95

Dans une autre série, nous avons employé une solution plus concentrée en Cr²O³ (1,96 gr. par litre), à laquelle nous avons ajouté la solution mentionnée de sulfate d'aluminium. Les résultats étaient les suivants :

TABLEAU XLVII

Composition de la liqueur	Indice de floculation cm ³ N — CO ³ Na ²	
	trouvé	calculé
10 cm ³ d'alun + 10 cm ³ H ² O	1,2	—
10 — d'alun de chrome + 10 cm ³ H ² O	5,6	—
10 — d'alun + 10 cm ³ d'alun de chrome	6,8	6,8
5 cm ³ d'alun + 5 cm ³ H ² O	0,65	—
5 — d'alun de chrome + 5 cm ³ H ² O	2,8	—
5 — d'alun + 5 cm ³ d'alun de chrome	3,5	3,45
5 cm ³ d'alun + 5 cm ³ H ² O	0,65	—
5 — d'alun de chrome <i>basique</i> + 5 cm ³ H ² O	1,3	—
5 — d'alun + 5 cm ³ d'alun de chrome bas.	1,8	1,95

Ces chiffres montrent que l'indice de floculation des solutions mixtes d'alun et d'alun de chrome est

égal à la somme des indices de floculation des deux solutions constituantes.

Il faut noter que c'est toujours l'alumine qui précipite le premier.

L'affirmation de Gustavson, relative à la formation d'un complexe entre ces deux sels, n'a donc pas pu être vérifiée.

Nous verrons plus tard, dans nos essais de tannage, que le sulfate d'aluminium ajouté à un bain de chrome ne favorise pas la fixation de Cr^3O^3 .

Cuir tanné à l'alun, retanné au chrome.

20 gr. de peau en tripe, correspondant à 6,0 gr. de peau sèche ont été tannés avec une solution basique d'alun ordinaire. Ce bain était constitué par

0,789 gr. Al^3O^3 ,

1,587 gr. SO^4 (acidité),

0,937 gr. SO^4Na^3 , provenant de la neutralisation. La basicité était égale à 34,2 %. Durée du tannage: 24 heures.

La peau ainsi tannée renfermait

0,234 gr. Al^3O^3 ,

0,530 gr. SO^4 .

On a ensuite rincé la peau, avec 150 cm³ d'eau, pendant 1 heure, et constaté que

0,040 gr. Al^3O^3 et

0,221 gr. SO^4

ont été éliminés par le lavage. En retranchant ces quantités des chiffres indiqués plus haut, on obtient les valeurs de Al^3O^3 et de SO^4 , contenus dans la peau après lavage :

$$0,234 - 0,040 = 0,194 \text{ gr. Al}^{\circ}\text{O}^{\circ}.$$

$$0,530 - 0,221 = 0,309 \text{ gr. SO}^{\circ}.$$

La peau a été ensuite retannée au chrome, avec une solution d'une composition analogue à celle du premier tannage. Cette liqueur d'alun de chrome basique renfermait

$$1,172 \text{ gr. Cr}^{\circ}\text{O}^{\circ},$$

$$1,587 \text{ gr. SO}^{\circ} \text{ (acidité) et}$$

0,937 gr. SO^{Na}, provenant de la neutralisation. La basicité était égale à 34,2 %. Durée de retannage : 24 heures.

L'analyse du bain résiduaire a montré que les quantités absorbées par la peau pendant le retannage étaient égales à

$$0,415 \text{ gr. Cr}^{\circ}\text{O}^{\circ},$$

$$0,267 \text{ gr. SO}^{\circ}.$$

Le cuir ainsi obtenu contenait donc :

$$\text{Al}^{\circ}\text{O}^{\circ} + \text{Cr}^{\circ}\text{O}^{\circ} = 0,194 + 0,415 = 0,609 \text{ gr.}$$

$$\text{SO}^{\circ}(\text{Al}) + \text{SO}^{\circ}(\text{Cr}) = 0,309 + 0,267 = 0,576 \text{ gr.}$$

Nous reviendrons sur ces chiffres dans le chapitre suivant.

Cuir tanné au chrome, retanné à l'alun.

Le même poids de peau que dans l'essai précédent a été tanné d'abord au chrome, rincé, puis retanné à l'alun, en employant les bains de tannage, dont nous avons indiqué plus haut la composition.

Le cuir tanné au chrome renfermait

$$0,422 \text{ gr. Cr}^{\circ}\text{O}^{\circ} \text{ et}$$

$$0,557 \text{ gr. SO}^{\circ}.$$

Par rinçage, dans des conditions identiques à celles décrites précédemment, on a éliminé

traces de Cr^2O^3 ,

0,180 gr. SO^4 .

Le cuir contenait donc

0,422 gr. Cr^3O^3 et

0,557 — 0,180 = 0,377 gr. SO^4 .

Le retannage a été conduit avec une solution d'alun basique, dans des conditions déjà mentionnées

Le retannage provoquait une fixation de

0,181 gr. Al^3O^3 et

0,195 gr. SO^4 .

La peau retannée renfermait donc

$\text{Al}^3\text{O}^3 + \text{Cr}^3\text{O}^3 = 0,181 + 0,422 = 0,603$ gr.

$\text{SO}^4(\text{Al}) + \text{SO}^4(\text{Cr}) = 0,195 + 0,377 = 0,572$ gr.

En mettant ces chiffres en parallèle avec ceux obtenus dans l'essai précédent, nous avons le Tableau XLVIII.

TABLEAU XLVIII

Nature du tannage	Absorbé par 6 gr. de peau sèche			
	après tannage et rinçage	après retannage	Somme	
			$\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{Cr}^2\text{O}^3$	SO^4
Tanné à l'alun	0,194 gr Al^2O^3	0,415 gr Cr^2O^3	0,609	0,576
retanné au chrome	0,309 gr SO^4	0,267 gr SO^4		
Tanné au chrome	0,422 gr Cr^2O^3	0,181 gr Al^2O^3	0,603	0,572
retanné à l'alun	0,377 gr SO^4	0,195 gr SO^4		

Nous pouvons en conclure que :

1) Si on effectue un tannage à l'alun suivi d'un retannage au chrome, ou bien un tannage au chrome suivi d'un retannage à l'alun, le résultat final, relatif aux quantités d'oxydes et d'acides fixés par la peau, est toujours le même.

2) Cette quantité d'oxydes, représentant *quasi* la saturation de la peau, est égale à environ 10 %, chiffre constaté par P. Chambard (2) comme fixation maximum d'oxyde de chrome dans ces conditions.

Tannage mixte à l'alun et au chrome dans un même bain.

L'affinité de la substance dermique vis-à-vis de l'oxyde d'aluminium est d'un autre ordre que celle de cette substance vis-à-vis de l'oxyde de chrome. Dans un bain de tannage, contenant à la fois les sels de ces deux oxydes, la peau absorbera une certaine quantité de l'un et de l'autre, selon son affinité.

Pour l'étude quantitative de cette question, nous avons tanné la peau en tripe avec des solutions renfermant à la fois du sulfate d'aluminium et du sulfate chromique, dans des proportions variables.

Chaque solution tannique était de même concentration (7,72 gr. millimoles dans 200 cm³), de même basicité, égale à 34,2 %. Le poids de peau pris pour chaque essai correspondait à 6,0 gr. de peau sèche. La durée du tannage était de 24 heures. La quantité des sels neutres en présence était constante, étant donné que nous avons employé respectivement l'alun ordinaire et l'alun de chrome, dans des proportions équivalentes, de telle sorte que la somme de ces deux oxydes contenus dans la solution était toujours, comme nous l'avons dit, égale à 7,72 gr. millimoles. La composition des bains utilisés est exprimée dans le Tableau II.

TABLEAU IL

No d'essai	Composition des bains de tannage					Volume total cm ³
	gr Al ² O ³	gr Cr ² O ³	gr SO ⁴ (acidité)	gr millimoles		
				Al ² O ³	Cr ² O ³	
1	0,789	—	1,587	7,72	—	200
2	0,592	0,293	1,587	5,78	1,94	200
3	0,394	0,586	1,587	3,86	3,86	200
4	0,197	0,879	1,587	1,94	5,78	200
5	—	1,172	1,587	—	7,72	200

Dans les bains résiduaire de tannage on a dosé l'acidité Cr²O³ et Al²O³, à l'aide des méthodes habituelles. Les chiffres de ces analyses sont consignés dans le Tableau L. Par calcul, on obtient les quantités correspondantes absorbées par la peau, représentées dans le Tableau LI.

TABLEAU L

No d'essai	Composition du bain résiduaire		
	gr Al ² O ³	gr Cr ² O ³	gr SO ⁴ (acidité)
1	0,555	—	1,057
2	0,483	0,125	1,052
3	0,302	0,331	1,047
4	0,120	0,595	1,041
5	—	0,750	1,030

TABLEAU LI

Absorbé par la peau			Absorbé par 100 gr. de peau sèche			Millimoles dans le bain avant tannage		Millimoles dans la peau		Millimoles absorbés par la peau Al ² O ³ + Cr ² O ³
gr Al ² O ³	gr Cr ² O ³	gr SO ⁴	gr Al ² O ³	gr Cr ² O ³	gr SO ⁴	Al ² O ³	Cr ² O ³	Al ² O ³	Cr ² O ³	
234	—	0,530	3,90	—	8,83	7,7	—	2,3	—	2,3
109	0,168	0,535	1,82	2,80	8,92	5,7	1,9	1,0	1,1	2,1
092	0,255	0,540	1,53	4,25	9,00	3,8	3,8	0,9	1,7	2,6
077	0,284	0,545	1,28	4,75	9,11	1,9	5,7	0,75	1,9	2,65
—	0,422	0,557	—	7,03	9,29	—	7,7	—	2,8	2,8

Si on considère la somme des quantités des deux oxydes fixés dans ces différents essais, on constate qu'elle varie peu; elle augmente seulement d'une quantité légère, quand la proportion de Cr^2O^3 contenue dans le bain est élevée.

Il est probable que la capacité d'absorption de la peau vis-à-vis de Cr^2O^3 et Al^2O^3 est du même ordre de grandeur, et que la différence observée entre les chiffres des essais 1 et 5 provient d'une affinité plus marquée de la fibre dermique vis-à-vis du Cr^2O^3 , d'autant plus que la saturation de la peau par ces oxydes n'est pas atteinte dans ces essais.

Ceci s'explique par la formation des composés chimiques entre la peau, d'une part, et les oxydes, d'autre part, indiquant que 6 gr. de peau sèche absorbe, dans ces conditions, 2,3-2,8 *millimoles* d'oxydes de ces deux métaux.

Retard apporté au tannage au chrome par le sulfate d'aluminium

Wilson et Gallun ont démontré (58) que la fixation de Cr^2O^3 par la peau est moins élevée, lorsqu'on ajoute au bain de tannage des électrolytes, comme NaCl , SO^2Na^2 , etc.

D'autre part, Gustavson prétend (62) que la présence de $(\text{SO}^2)^3\text{Al}^3$ dans une liqueur de chrome basique, dans la proportion $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \text{Al}^2\text{O}^3 = 5 : 1$, provoque une augmentation dans la fixation de chrome par la peau.

Nous avons effectué une série d'essais, en ajoutant à des liqueurs basiques de chrome des quantités

croissantes en sulfate d'aluminium basique et nous avons chaque fois dosé l'oxyde de chrome retenu par la peau.

Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

20 gr. de peau tripe, correspondant à 6,0 gr. de peau sèche ont été tannés pendant 24 heures avec 150 cm³ de liqueur. La composition de ces liqueurs (préparées pour 4 essais) était la suivante :

	gr Cr ² O ³	gr Al ² O ³	Basicité	Cr ² O ³ : Al ² O ³
1	1,172	—	34,2	5 : 0
2	1,172	0,158	34,2	5 : 1
3	1,172	0,346	34,2	5 : 2
4	1,172	0,474	34,2	5 : 3

Les résultats de cette série d'essais sont consignés dans le Tableau LII.

TABLEAU LII

No d'essai	gr Cr ² O ³ dans le bain rés.	gr Cr ² O ³ dans la peau	gr Cr ² O ³ par 100g. de peau sèche
1	0,750	0,422	7,03
2	0,838	0,334	5,57
3	0,838	0,334	5,57
4	0,848	0,324	5,40

De ces résultats, il faut conclure que le sulfate d'alumine, ajouté à une liqueur basique de chrome, n'augmente pas le taux de Cr²O³ fixé par la peau, au contraire, il ralentit le tannage et se comporte comme les autres électrolytes. D'ailleurs, nous n'avons pas dosé dans ce cas la quantité de Al²O³ fixée par la peau.

IV. - Note sur l'influence des sels d'aluminium et de chrome sur des solutions de tanin pur

L'emploi de l'oxyde ou des sels d'aluminium pour le dosage du tanin a été souvent recommandé.

Ainsi, Perret (63) recommande l'emploi d'un mélange d'albumine et d'alun pour précipiter le tannin, White (64) l'acétate d'aluminium; Vigna (65) l'alun; Wislicenius (66) l'oxyde d'aluminium activé.

Ces propositions sont basées sur le fait que les tanins des matières tannantes commerciales sont plus ou moins intégralement précipités par les sels ou oxydes d'aluminium.

Thomas et Foster ont étudié (67) l'influence du sulfate d'aluminium sur diverses solutions tanniques. Ils ont fait agir ce sel à diverses concentrations, et leurs courbes montrent que le degré de précipitation varie fortement avec la matière tannante envisagée d'une part, et avec la concentration du sulfate d'alumine ajouté à ces liqueurs tanniques d'autre part.

Nous avons noté que la pratique industrielle se sert souvent d'un tannage mixte à l'alun et au tanin végétal, produisant les cuirs appelés « Nappa » et « Dongola ».

Ces tannages mixtes ne s'effectuent pas dans un bain contenant à la fois l'alun et le tanin, étant donné que ces deux corps précipitent l'un l'autre.

Il est également connu que l'alun ou le sulfate d'aluminium sont souvent employés dans la fabrication des extraits tannants, comme décolorants, d'ailleurs dans de très faibles proportions.

L'étude des conditions de formation de telles *laques* entre l'alun et le tanin exige encore de sérieuses recherches, qui dépassent le cadre de notre travail.

Nous voulons néanmoins noter quelques observations que nous avons faites, en étudiant l'influence du sulfate d'alumine sur le tanin pur.

Le sulfate d'aluminium *normal* ne précipite pas l'acide gallotannique. La peau tannée dans un mélange de tanin pur et d'alun, subit naturellement un gonflement, dû à l'acide libre provenant de l'hydrolyse du sulfate d'aluminium.

Une solution *basique* de sulfate d'aluminium précipite immédiatement le tanin pur. Si l'on fait varier la proportion de sulfate d'aluminium ajouté à une certaine quantité de tanin pur dissous dans l'eau, on constate que la précipitation n'est jamais intégrale. Dans le filtrat on retrouve toujours de l'oxyde d'aluminium et du tanin. La formation du précipité est donc incomplète et est réglée probablement par un équilibre.

A titre de comparaison, nous avons étudié l'influence des liqueurs chromiques sur une solution d'acide gallotannique.

Nous avons constaté qu'une solution *normale* de chlorure chromique, ainsi qu'une solution *normale* d'alun de chrome ne précipitent pas le tanin.

Une solution *basique* de chlorure de chrome ne précipite pas immédiatement le tanin, mais après 24 heures, une floculation a été observée.

Par contre, une solution *basique* de sulfate chromique précipite immédiatement le tanin pur. Le précipité est d'une couleur rouge-violette, rappelant nettement la couleur des composés complexes du chrome. La précipitation n'est jamais intégrale.

C'est un fait curieux qu'une solution de sulfate chromique ou de sulfate d'alumine, d'une basicité *très faible*, provoque immédiatement la floculation, tandis que les solutions normales de ces sels n'agissent pas sur l'acide gallotannique.

Stiasny a démontré (68), qu'une solution de tannin pur, additionnée de *traces* de sulfate d'aluminium et d'une certaine quantité de SO^-Na^+ , précipite, si l'on porte la solution à l'ébullition. L'auteur mentionné recommande cette réaction, comme très sensible, pour l'identification du sulfate d'aluminium.

La formation d'un précipité entre Al^+O^- et le tanin est probablement due à une forte neutralisation des charges électriques opposées de ces deux colloïdes.

TROISIÈME PARTIE

CONCLUSIONS

Conclusions théoriques

L'explication théorique de ces phénomènes, observés dans le tannage minéral, rencontre beaucoup de difficultés. Ces difficultés résident dans le fait qu'il n'est pas possible, jusqu'à ce jour, de distinguer avec certitude entre les actions d'ordre chimique et celles d'ordre physique, qui se manifestent au cours du tannage.

La théorie chimique suppose que les protéines de la peau se combinent avec l'oxyde du métal, en donnant naissance à un nouveau composé chimique : le cuir. Les travaux de Loeb sur les propriétés chimiques des protéines, les travaux récents de Wintgen sur les réactions en proportions définies entre les hydrosols des oxydes des métaux trivalents et la gélatine, favorisent cette théorie. La facilité avec laquelle les sels de chrome, par exemple, entrent dans la formation des composés organiques d'une nature complexe, est également en faveur de la théorie chimique.

D'autre part, de nombreuses propriétés *adsorptives* des protéines s'opposent à l'explication purement chimique. Les fibres dermiques, avec leur surface très étendue, manifestent vis-à-vis d'autres corps une affinité attractive qui ne peut pas être simplement attribuée à une affinité chimique. La peau absorbe *chaque matière colloïdale*, en solution aqueuse, plus ou moins irréversiblement. Une fois la peau séchée, il n'est pas possible d'éliminer complètement, par simple lavage, la matière absorbée. L'influence de certains ions sur les protéines est chimiquement encore inexplicable (série d'Hofmeister). Les phénomènes d'adsorption, en général, sont réglés par la loi de Freundlich, qui peut s'appliquer, sur une très large échelle, à chaque combinaison possédant une certaine *continuité régulière*. Beaucoup de chimistes considèrent le tannage minéral comme un phénomène d'adsorption. Cette définition ne peut, d'ailleurs, satisfaire personne, étant donné qu'on ne peut pas, à l'heure actuelle, exactement démontrer ce qu'on comprend sous le terme : adsorption.

Entre ces théories chimiques et physiques se trouve la théorie *électrochimique* du tannage. Nous la nommons ainsi, parce qu'elle se base sur l'attraction électrostatique des charges électriques opposées de la peau, d'une part, et de la matière tannante, d'autre part. Dans le cas du tannage végétal, cette théorie, élaborée par Procter et Wilson, a été appliquée, avec bon succès. Atkin a essayé (69) d'étendre cette théorie au tannage minéral, en affirmant qu'il existe des composés du chrome et de l'aluminium, en milieu acide,

qui sont chargés négativement. (La peau possède toujours, dans un milieu acide, une charge électrique positive.) L'hypothèse d'Atkin ne peut pas être maintenue, car la plupart des observations prouvent que les oxydes hydratés des métaux trivalents portent une charge électrique *positive* (Zsigmondy, 32).

Pour le tannage à l'alun, nous ne pouvons pas accepter *l'une* de ces trois théories. Nous sommes obligés de reconnaître que ce tannage est la conséquence de phénomènes *d'ordre chimique et physique réunis*.

La peau tannée à l'alun normal et au sel, ne diffère que de très peu d'une peau picklée. D'autre part, le vieillissement du cuir à l'alun semble être le résultat d'une combinaison chimique plus étroite entre l'alumine et la peau, quoique ce vieillissement puisse être également attribué à une simple transformation de l'alumine fixée dans la peau.

L'absorption de grandes quantités d'oxyde d'aluminium est accompagnée d'une absorption également plus élevée d'acide. Nous avons conclu que dans le cas des solutions basiques, la peau absorbe un sulfate basique d'aluminium et pas un hydrate d'alumine.

Nos essais faits sur le tannage mixte à l'alun et au chrome, permettent de conclure que la capacité d'absorption de la fibre dermique vis-à-vis de ces oxydes trivalents, est à peu près de même ordre de grandeur, si l'on envisage le poids de combinaison de ces oxydes. Il est donc probable qu'il y a une combinaison chimique entre ces oxydes et les protéines de la peau.

P. Chambard, dans son travail sur le tannage au chrome (2), suppose que l'oxyde chromique entre en combinaison avec les groupements acides des protéines, en donnant naissance à des sels ou complexes *peu ou pas ionisables*. Plus l'ionisation de ce composé est faible, plus le cuir résultant sera parfait. Tout en admettant des phénomènes d'adsorption qui accompagnent la formation d'un tel composé, Chambard voit la base théorique du phénomène du tannage au chrome dans l'existence des *composés chimiques insolubles et non ionisables*. Les propriétés du cuir au chrome répondent très bien à des conclusions de cette théorie.

Nous basant sur les observations décrites dans notre étude, nous pouvons accepter le point de vue de Chambard, comme base d'une théorie du tannage à l'alun. Cette théorie s'explique de la façon suivante :

Le tannage, dans une solution normale de sulfate d'aluminium, ressemble, comme nous l'avons dit, à un simple picklage. L'hydrolyse du sulfate d'aluminium étant très marquée, l'oxyde d'aluminium, base très faible, ne peut se combiner d'une façon stable avec les protéines de la peau. Les quantités très faibles de Al^+O^3 , fixées dans ces conditions, ne sont retenues par la peau que par suite du vieillissement, c'est-à-dire transformation de cet oxyde dans le cuir.

En travaillant avec une solution basique, les groupements acides du collagène se combinent chimiquement avec l'alumine, en donnant naissance à un sel ou complexe, semblable à celui obtenu avec du chrome.

Le degré d'ionisation de ce sel ou complexe est d'ailleurs plus accentué que celui du chrome, sa stabilité et sa résistance à l'action de l'eau sont donc de beaucoup inférieures. Pour réprimer l'ionisation de ce sel ou complexe, il est indispensable d'ajouter de fortes quantités en sel, dont la pression osmotique prévient l'ionisation ou l'hydrolyse d'une tel composé.

Il faut cependant noter que cette formation chimique du cuir à l'alun est certainement accompagnée de phénomènes d'ordre physique tels que l'adsorption.

Cette théorie permet d'expliquer d'une manière satisfaisante les propriétés d'un cuir à l'alun.

Il est d'un intérêt théorique qu'il est probable que les sulfates basiques d'aluminium existent sous deux formes isomères, analogues à celles de la série violette et verte du chrome, ces sulfates basiques d'aluminium, de la série « verte », n'existant qu'à des températures élevées.

Il est également à remarquer que le chlorure de sodium diminue, quoique légèrement, la stabilité d'une solution basique de sulfate d'aluminium, ce qui est contraire aux observations faites pour les solutions de sulfate chromique basiques.

Nous donnerons, dans le chapitre suivant, quelques autres conclusions, présentant un intérêt pratique.

Conclusions pratiques et quelques indications sur le dosage de la basicité des solutions de sulfate d'aluminium

Notre étude permet de tirer les conclusions pratiques suivantes :

I. — Nous avons étudié en détail les propriétés des solutions basiques de sulfate d'aluminium. Nous avons notamment constaté que la basicité maximale qu'on peut obtenir, sans avoir précipitation de l'alumine, est d'environ 40 %. Cette limite peut être repoussée par addition de sulfate de soude, tandis que la présence de chlorure de sodium a une tendance à précipiter les solutions fortement basiques.

II. — L'acidité d'une solution de sulfate d'aluminium augmente considérablement, si on l'additionne de chlorure de sodium. Le sulfate de soude, d'autre part, diminue notablement l'acidité actuelle d'un bain de sulfate d'aluminium.

III. — Les solutions de sulfate d'aluminium, normales ou basiques, peuvent être conservées dans leur état primitif, aucune évolution de ces solutions n'intervenant.

IV. — Pour obtenir un cuir convenable, l'emploi de sel est indispensable. Le NaCl peut être remplacé par le SO^-Na^+ , sans qu'il y ait un changement notable

au cours du tannage. Le sulfate de magnésie influence le tannage, en diminuant le taux de Al^2O^3 absorbé par la peau et en donnant un cuir moins souple.

V. — La fermeté d'un cuir à l'alun, ainsi que sa résistance à l'action de l'eau et de la chaleur, sont d'autant plus grandes que la teneur en Al^2O^3 de la peau est plus élevée. En employant des solutions basiques, on peut incorporer dans la peau des quantités notables en Al^2O^3 .

Pour obtenir un tannage plus intense, l'emploi des solutions basiques est donc recommandé.

VI. — Le tannage mixte à l'alun et au chrome a été étudié. L'affinité de la peau vis-à-vis de l'oxyde de chrome étant plus accentuée, la quantité d'oxyde d'aluminium fixée par la substance dermique sera toujours inférieure à celle de Cr^2O^3 .

Si on désire un cuir tanné à l'alun et au chrome, il est recommandable d'employer des solutions basiques de sulfate d'aluminium, soit comme prétannage, soit en mélange dans le bain de chrome lui-même, pour assurer une fixation irréversible de l'alumine.

VII. — Un tannage mixte à l'alun et au tannin végétal ne peut pas s'effectuer dans un seul bain, étant donné que le sulfate d'alumine précipite la plupart des matières tannantes végétales.

Pour l'analyse et le contrôle des solutions de sulfate d'aluminium, nous donnons les indications suivantes :

En travaillant avec l'alun ordinaire, la quantité nécessaire en Al^2O^3 se laisse exactement calculer par simple pesée de l'alun. Si on travaille avec du sul-

fate d'aluminium, dont la teneur en eau est sujette à de grosses variations, il est recommandable de préparer une solution mère de forte concentration. En mesurant la densité de cette solution mère, on obtient facilement, à l'aide d'un tableau, sa teneur en Al^+O^3 ou en $(\text{SO}^+)^3\text{Al}^3$. On calcule ensuite le volume nécessaire pour un bain de tannage.

Pour la préparation des solutions basiques de sulfate d'aluminium, nous donnons les renseignements suivants :

Pour augmenter de 1 degré la basicité d'une solution renfermant 100 *parties d'alun* $[\text{SO}^+\text{K}^2 (\text{SO}^+)^3 \text{Al}^3, 24 \text{H}^+\text{O}]$ il faut ajouter :

0,336 parties de carbonate de soude calciné (CO^+Na^3)
ou 0,906 parties de carbonate de soude cristallisé ($\text{CO}^+\text{Na}^3, 10 \text{H}^+\text{O}$).

Pour obtenir la basicité 33 %, les quantités correspondantes sont :

11,17 parties de carbonate de soude calciné
ou 30,18 parties de carbonate de soude cristallisé.

Pour augmenter de 1 degré la basicité d'une solution renfermant 100 *parties de sulfate d'aluminium* $[(\text{SO}^+)^3\text{Al}^3]$, il faut ajouter :

0,93 parties de carbonate de soude calciné
ou 2,51 parties de carbonate de soude cristallisé.

Pour obtenir la basicité 33 %, les quantités nécessaires sont :

30,95 parties de carbonate de soude calciné
ou 83,58 parties de carbonate de soude cristallisé.

Pour l'analyse des bains basiques de sulfate d'alu-

minium, nous recommandons le mode opératoire suivant :

100 cm³ de la liqueur à analyser sont dilués à 250 cm³ avec de l'eau distillée. 50 cm³ de cette liqueur diluée sont portés à l'ébullition. On ajoute quelques cristaux de NH⁺ Cl, puis quelques gouttes de rouge de méthyle. On laisse tomber ensuite une solution de NH³-N dans la liqueur, jusqu'à l'obtention d'une coloration jaune. On laisse bouillir 2 à 3 minutes et on filtre à chaud, à travers un papier filtre exempt de cendres. On lave le précipité à l'eau chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction de Cl. On sèche le précipité, on le calcine et on le pèse : *a gr. de Al²O³*.

Une autre partie de la liqueur diluée (50 cm³) est versée dans une grande capsule de porcelaine, diluée avec 200 cm³ d'eau, portée à l'ébullition et titrée avec de NaOH-N. Indicateur : phénolphtaléine. Le titrage donne : *b cm³ de NaOH-N*.

La basicité de la liqueur à analyser est égale à

$$100 - \frac{1,7 \times b}{a} = \%$$

Le bain primitif contient :

$$5 \times a \% \text{ de Al}^{2}\text{O}^{3}$$

$$0,240 \times b \% \text{ de SO}^{+}$$

$$\text{ou } 0,200 \times b \% \text{ de SO}^{3}$$

$$\text{ou } 0,245 \times b \% \text{ de SO}^{+}\text{H}^{+}$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. JETTMAR, *Die Handschuhlederfabrikation*, Leipzig, 1915.
- (2) P. CHAMBARD, *Dissertation*, Lyon, 1924.
- (3) WERNER, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie*, 1923.
- (4) WIENER, *Die Weissgerberei*, Leipzig, 1920.
- (5) HOFMANN, *Anorganische Chemie*, 1921.
- (6) DEVILLE, *C. R.*, 42, p. 49, 1856.
- (7) DITTE, *C. R.* 116, p. 483 et 509, 1893.
- (8) OST, *Chemische Technologie*, p. 200, 1922.
- (9) LEY, *Zeitschr. Phys. Chemie*, 30, p. 199, 1899.
- (10) LIECHTI et SUIDA, *J. Soc. Chem. Ind.*, 2, p. 539.
- (11) TOMAS, *B. Soc. Chim.*, 37, p. 443, 1882.
- (12) MARGUÉRITE, *C. R.*, 90, p. 1354, 1880.
- (13) AREGG, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, p. 84, 411, 1906.
- (14) LANGLOIS, *Lieb. Ann.*, 100, p. 374.
- (15) SCHLUMBERGER, *B. Soc. Chim.*, 13, p. 48, 1895.
- (16) RECOURA, *B. Soc. Chim.*, 27, p. 1155, 1902.
- (17) BJERRUM et HANSEN, *Zeitschr. Anorg. Ch.*, 63, p. 151.
- (18) J. HANUS et H. QUADRAT, *Zeitschr. Anorg. Ch.*, 63, p. 306.
- (19) L. PINCUSOHN, *Zeitschr. Anorg. Ch.*, 14, p. 392.
- (20) FARRION, *Monit. Sc. Quesneville*, p. 510, 1911.
- (21) K. H. GUSTAVSON, *I. A. L. C. A.*, p. 568, 1923.
- (22) J. LOEB, *Journ. of Gen. Phys.*, 1, p. 503, 1918.
- (23) S. E. SHEPPARD, *Journ. of Ind. Eng. Chem.*, p. 1030, 1922.

- (24) VAN BEMMELEN, *Zeitschr. Anorg. Chem.*, 18, p. 132, 144.
(24bis) VAN BEMMELEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 7, p. 76, 1888.
- (25) VAN BEMMELEN, *Zeitschr. Anorg. Chem.*, 5, p. 481.
(26) HANTZSCH, *Zeitschr. Anorg. Chem.*, 30, p. 338.
(27) R. E. STADE, *Zeitschr. Anorg. Chem.*, 77, p. 458.
(28) HANTZSCH et RUBENBAUER, *Zeitschr. Anorg. Ch.*, 30, p. 284, 331, 338.
- (29) GRAHAM, *Phil. Trans.*, p. 183, 1861.
(30) W. CRUM, *Ann. Chim. Phys.*, 41, p. 185, 1854.
(31) A. MÜLLER, *Zeitschr. Anorg. Chemie*, p. 311, 1908.
(32) ZSIGMONDY, *Kolloidchemie*, Leipzig, 1920.
(33) R. WINTGEN, *Collegium*, N° 656-657, 1924, 1925.
(34) PROCTER et WILSON, *Trans. Chem. Soc.*, 1916, p. 307.
(35) J. LOEB, *Les Protéines*, Paris, 1925.
(36) STIASNY et DAS GUPTA, *Collegium*, N°s 657 et 658, 1925.
(37) GERNGROSS, *Collegium*, 645, 1924.
(38) MEUNIER et CHAMBARD, *Le Cuir Technique*, 13, p. 518, 1924.
- (39) LAMB, *The Manufacture of Chrome Leather*, p. 132.
(40) BERZELIUS, *Lehrbuch*, IX, p. 372.
(41) KNAPP, *Collegium*, 583, 1919.
(42) STIASNY, *Collegium*, 1908, p. 340.
(43) LUMIÈRE et SEYEWETZ, *Bull. Soc. Chim.*, 35, p. 676, 1906.
(44) LUPPO-CRAMER, *Kolloid-Zeitschr.*, 1, p. 353, 2, p. 171, 1907.
- (45) WILSON, *J. A. L. C. A.*, p. 119, 1917.
(46) REIMER, *Dingl. Polyt. Journ.*, 205, p. 253, 1872; 258, p. 457, 1885.
(47) EITNER, *Der Gerber*, p. 14, 1896; p. 71, 1900.
(48) PHILIP, *Zeitschr. Anorg. Ch.*, 10, p. 680, 1897.
(49) PROCTER, *Collegium*, p. 44, 1911.
(50) FAHRION, *Neuere Gerbmethode*n, Braunschweig, 1915, p. 47.
- (51) NIHOUL, *Collegium, London*, 1916, p. 178.
(52) BURTON, WOOD et GLOVER, *J. S. L. T. C.*, p. 46, 1923.
(53) L. MEUNIER, *J. S. L. T. C.*, p. 103 et 222, 1921.
(54) WILSON et KERN, *J. A. L. C. A.*, p. 445, 1917.

- (55) THOMAS et BALDWIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 41, p. 1981, 1919.
 - (56) TREADWELL, *Analytische Chemie*, 1922.
 - (57) BLUM, *J. of the Washington Acad. of Science*, 6, p. 421, 1917.
 - (58) WILSON et GALLUN, *J. A. L. C. A.*, p. 273, 1920.
 - (59) PROCTER, *Principles of Leather Manufacture*.
 - (60) POWARNIN et AGGEW, *Collegium*, 650, p. 198, 1924.
 - (61) SCHIAPARELLI et CAREGGIO, *Le Cuir*, XIII, p. 134, 1924.
 - (62) GUSTAVSON, *J. A. L. C. A.*, 18, p. 568, 1923.
 - (63) PERRET, *Bull. Soc. Chim.*, 41, p. 22, 1884.,
 - (64) WHITE, *Chem. News*, 59, p. 261, 1889.
 - (65) VIGNA, *Staz. Sper. Agar. Ital.*, p. 19, 1895.
 - (66) WISLICENIUS, *Monit. Scient.*, p. 435, 1904.
 - (67) WILSON, *Chemistry of Leather Manufacture*.
 - (68) STIASNY, *Collegium*, 325, p. 348, 1908.
 - (69) ATKIN, *J. S. L. T. C.*, p. 207, 1922.
-

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
1 ^{re} Partie. — EXPOSÉ DES CONNAISSANCES ACQUISES SUR LE TANNAGE A L'ALUN	43
I. — <i>Chimie des sels d'aluminium</i>	43
L'alun ordinaire.....	13
Le sulfate d'aluminium.....	14
Autres sels d'aluminium	14
La fabrication industrielle de l'alun et du sulfate d'alu- minium	15
L'hydrolyse des sels d'aluminium.....	16
Les composés complexes des sels d'aluminium	18
L'hydrate d'aluminium et ses propriétés colloïdales.....	21
II. — <i>La peau en tripe</i>	26
Le collagène pur et isoélectrique.....	27
III. — <i>La pratique du tannage à l'alun</i>	30
La mégisserie.....	30
Le hongroyage.....	32
Tannage mixte à l'alun et au chrome.....	32
Tannage mixte : l'alun — tannin végétal	33
IV. — <i>La théorie du tannage à l'alun</i>	33
2 ^e Partie. — PARTIE EXPÉRIMENTALE	37
I. — <i>Etude sur les solutions de sulfate d'aluminium</i>	37
Indice de floculation, basicité.....	37
Influence de la dilution sur l'indice de floculation..	39
— — température —	40
— — des sels neutres —	41
— des matières organiques —	43
Le pH des solutions de sulfate d'aluminium.....	43
Influence de la dilution sur le pH	44
— — $NaCl$ —	45
— — $SO_4 Na^2$ —	45
pH et basicité.....	47

Influence de la température sur l'hydrolyse des solutions de sulfate d'aluminium.....	49
Evolution des solutions de sulfate d'aluminium.....	54
II. — <i>Etude du tannage à l'alun</i>	56
Méthodes employées.....	56
Méthodes analytiques employées.....	59
Influence du temps sur le tannage à l'alun.....	63
— de la basicité — — —	74
— de la concentration — — —	78
— des sels neutres — — —	83
— de Na Cl — — —	84
— de $\text{SO}_4 \text{Na}^2$ — — —	89
— de $\text{SO}_4 \text{Mg}$ — — —	92
L'hydrolyse de la peau dans les bains de tannage.....	96
Reversibilité du tannage à l'alun	97
Neutralisation du cuir à l'alun.....	99
Température de rétrécissement du cuir à l'alun.....	103
III. — <i>Tannage mixte à l'alun et au chrome</i>	105
L'indice de floculation des solutions mixtes de sulfate d'aluminium et de sulfate chromique.....	106
Cuir tanné à l'alun, retanné au chrome.....	109
Cuir tanné au chrome, retanné à l'alun.....	110
Tannage mixte à l'alun et au chrome dans un même bain.....	112
Retard apporté au tannage chrome par le sulfate d'aluminium.....	114
IV. — <i>Note sur l'influence des sels d'aluminium et de chrome sur des solutions de tannin pur</i>	116
3 ^e Partie. — CONCLUSIONS.....	119
Conclusions théoriques.....	119
Conclusions pratiques et quelques indications sur le dosage de la basicité des solutions de sulfate d'aluminium.....	124
BIBLIOGRAPHIE.....	129

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

La Chimie Physique des Protéines

Lu et accepté :

LES MEMBRES DU JURY

L. MEUNIER,
F. COUTURIER,
P. PIERRON.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ

DES SCIENCES,
C. DÉPERET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 22 Mai 1925

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
CAVALIER
